

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

SUR DE NOUVELLES PHASES CRISTALLINES DES SYSTEMES

$\text{GeS}_2 - \text{MS}$ avec $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$.

ETUDE STRUCTURALE DES ORTHOTHIOGERMANATES

DE CALCIUM, STRONTIUM ET BARYUM.

par

Michel RIBES

Soutenue le 26 Juin 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY : MM.	A. POTIER,	Président	
	M. MAURIN,	}	Assesseurs
	J. ROUZAUD,		
	P. HAGENMULLER,	}	Invités
	P. SILBER,		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548307_0028

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

SUR DE NOUVELLES PHASES CRISTALLINES DES SYSTEMES

$\text{GeS}_2 - \text{MS}$ avec $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$.

ETUDE STRUCTURALE DES ORTHOTHIOGERMANATES

DE CALCIUM, STRONTIUM ET BARYUM.

par

Michel RIBES

Soutenue le 26 Juin 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY : MM.	A. POTIER,	Président	
	M. MAURIN,	}	Assesseurs
	J. ROUZAUD,		
	P. HAGENMULLER,	}	Invités
	P. SILBER,		

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

SCIENTIFICS

THESE

Présentée à l'Université de Montpellier
pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

PAR M. HENRI LANGE

CHIMIE ORGANIQUE

ETUDE STRUCTURALE DES ORTHOCHLOROPHÉNOLES

DE CALCUL THÉORÉTIQUE ET EXPÉRIMENTAL



Mars 1911

Présentée par M. LANGE

Président : M. LANGE

Membres : M. LANGE

Membres : M. LANGE

Membres : M. LANGE

Membres : M. LANGE

Doyen : P. DUMONTET

Assesseurs : Ch. SAUVAGE - M. MAURIN

Doyen honoraire: P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULAS
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET
G. CAUQUIL	

Secrétaire Général : E. SIAU

Professeurs titulaires :

M. M. MOUSSERON	-	Chimie Organique
M. J.P ROIG	-	Physique
M. P. CHATELAIN	-	Minéralogie et Cristallographie
Ml.O. TUZET	-	Zoologie
M. G. COUCHET	-	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	-	Chimie-Physique
Ml.A.M VERGNOUX	-	Physique
M. J. AVIAS	-	Géologie
M. P. VIELES	-	Chimie
M. J. RABINOVITCH	-	Physique (C.S.U.P.)
M. E. KAHANE	-	Chimie Biologie
M. J.J MOREAU	-	Mécanique Rationnelle

M.	B.	CHARLES	-	Mathématiques Pures
M.	J.	MOTTE	-	Biologie Végétale
M.	R.	JOUTY	-	Physique
M.	P.	DUMONTET	-	Physique
M.	R.	LEGENDRE	-	Zoologie
M.	I.	ASSENMACHER	-	Physiologie Animale
M.	A.	CASADEVALL	-	Chimie Organique
M.	B.	PISTOULET	-	Physique
M.	CH.	ROUMIEU	-	Analyse Supérieure
M.	J.	ROBIN	-	Physique
M.	A.	POTIER	-	Laboratoire des Acides Minéraux
M.	R.	LAFONT	-	Physique
M.	R.	JACQUIER	-	Chimie
M.	J.	FALGUEIRETTES	-	Minéralogie
M.	J.	REGNIER	-	Chimie
Mme.	J.	CHARLES	-	Mathématiques
M.	P.	CAILLON	-	Physique
M.	J.	ROUZAUD	-	Chimie
M.	Ch.	SAUVAGE	-	Botanique
M.	H.	CHRISTOL	-	Chimie (E.N.S.I.)
Mme.	G.	VERNET	-	Biologie Animale
M.	L.	CECCHI	-	Physique
M.	H.	ANDRILLAT	-	Astronomie
M.	M.	SAVELLI	-	Physique
M.	M.	MATTAUER	-	Géologie

M.	L.	EUZET	-	Zoologie
M.	C.	DELOUPY	-	Physique
M.	L.	GRAMBAST	-	Botanique
M.	A.	BONNET	-	Botanique
M.	G.	LAMATY	-	Chimie
M.	R.	MARTY	-	Psychophysiologie

Professeurs sans chaire :

Mme.	M.L.	DE POUQUES	-	Botanique (C.S.U.P.)
M.	P.	MURAOUR	-	Géophysique Appliquée
M.	G.	TOURNE	-	Chimie
M.	J.	REMY	-	Géologie
M.	P.	DEMANGEON	-	Géologie
Mme.	S.	ROBIN	-	Physique
Mme.	Ch.	DUBOUL-RAZAVET	-	Géologie (C.S.U.P.)
M.	E.	GROUBERT	-	Physique
Mme.	H.	GUASTALLA	-	Biologie Physico-Chimique
M.	F.	PROUST	-	Géologie
Mlle.	A.	BAILLETTE	-	Mathématiques (C.S.U.P.)
M.	A.	BASSOMPIERRE-	-	Physique
M.	M.	MAURIN	-	Chimie
M.	N.	ROBY	-	Mathématiques
Mme.	N.	PARIS	-	Physiologie Végétale
M.	J.	PARIS	-	Zoologie
M.	R.	GAUFRES	-	Chimie

M.	J.	SOULIER	- Chimie (C.S.U.P.)
M.	G.	BOUGNOT	- Physique
M.	R.	LENEL	- Biologie Animale

Professeurs associés :

M.	E.	AKUTOWICZ	- Mathématiques
M.	A.	MICALI	- Mathématiques
M.	C.	VAGO	- Biologie Animale
M.	K.	KOHLER	- Biochimie

Maîtres de Conférences:

M.	P.	MOLINO	- Mathématiques
M.	Y.	GUITTON	- Physiologie Végétale (C.S.U.P.)
M.	G.	BOMBRE	- Physique (C.S.U.P.)
M.	C.	PUISSEUR	- Biologie Animale (C.S.U.P.)
M.	P.	VIALLET	- Chimie (C.S.U.P.)
M.	J.M.	MORETTI	- Chimie
M.	L.	THALER	- Géologie
M.	J.	LEGRAND	- Physiologie Animale
M.	M.	ROUZEYRE	- Physique
M.	P.	SABATIER	- Mathématiques
M.	Ch.	CASTAING	- Mathématiques
M.	J.D.	BAYLE	- Physiologie Animale
Mme.	M.	HAKIM	- Mathématiques
M.	R.	HAKIM	- Mathématiques
M.	M.	BAUSSET	- Mathématiques (C.S.U.P.)

M.	G.	LOUPIAS	-	Mathématiques
M.	G.	MASCHERPA	-	Chimie
M.	C.	GOUT	-	Physique
M.	R.	JONARD	-	Botanique
M.	F.	LAPSCHER	-	Physique
M.	C.	COMBES	-	Zoologie (C.S.U.P.)
M.	B.	BRUN	-	Chimie Physique
M.	M.	DENIZOT	-	Biologie Végétale
M.	L.	KAISER	-	Physique (C.S.U.P.)
M.	L.	GIRAL	-	Chimie
M.	A.	COMMEYRAS	-	Chimie
M.	M.	AMANIEU	-	Sciences et Techniques de l'Eau (Hydrobiologie et Mariculture)

A MON MAÎTRE
MONSIEUR MAURICE MAURIN
PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Hommages de profonde gratitude.

A ma mère

A ma femme

A mes fils

A tous ceux qui me sont chers

Témoignage de ma profonde affection.

Ce travail a été effectué au service de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de Monsieur le Professeur Maurice MAURIN.

Il m'est particulièrement agréable d'assurer mon Maître de ma profonde reconnaissance pour la formation scientifique et humaine qu'il m'a permis d'acquérir à ses côtés.

Je tiens à remercier Monsieur HAGENMULLER, Professeur à la Faculté des Sciences de BORDEAUX et Monsieur SILBER, Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS, pour le grand honneur qu'ils me font en acceptant de venir juger ce travail.

Que Monsieur le Professeur POTIER qui a bien voulu assumer la Présidence du Jury de cette thèse, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur ROUZAUD d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Je tiens également à remercier, tout particulièrement M. PHILIPPOT pour sa collaboration efficace, ainsi que tous mes camarades du laboratoire, chercheurs et techniciens, pour le climat amical et l'esprit d'équipe qu'ils ont su y maintenir.

SOMMAIRE

CHAPITRE I

INTRODUCTION-GENERALITES

A. GENERALITES - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- 1/ Dosages
- 2/ Thermogravimétrie
- 3/ Spectrographie infra-rouge et Raman
- 4/ Radiocristallographie

B. PREPARATION DES COMPOSES DE DEPART ET REALISATION DES MELANGES REACTIONNELS

- 1/ Préparation du disulfure de germanium GeS_2
- 2/ Préparation des monosulfures alcalino-terreux MS
- 3/ Réalisation des mélanges
 - a) *Caractéristiques des réactions dans l'état solide*
 - b) *Conditions nécessaires*

CHAPITRE II

ETUDE DU SYSTEME MONOSULFURE DE BARYUM - DISULFURE DE GERMANIUM

- 1/ Conditions de traitement thermique
- 2/ Phases cristallines mises en évidence
- 3/ Stabilité thermique de ces phases

4/ Etude radiocristallographique des phases isolées

A) Etude de l'orthothiogermanate de baryum

B) Etude du thiogermanate BaGeS_3

C) Etude du thiogermanate BaGe_2S_5

D) Conclusions

CHAPITRE III

ETUDE THERMOCHIMIQUE ET CRISTALLOCHIMIQUE

DES ORTHOTHIoGERMANATES ALCALINO-TERREUX

1/ Préparation

2/ Données cristallographiques

a) Etude de l'orthothiogermanate de strontium

b) Etude de l'orthothiogermanate de calcium

c) Etude des orthogermanates alcalino-terreux M_2GeO_4

$\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$

3/ Stabilité thermique des orthothiogermanates. Action

de l'oxygène sec et de la vapeur d'eau.

a) Stabilité thermique sous azote R

b) Action de l'oxygène sec

c) Action de la vapeur d'eau

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE DES ORTHOTHIOGERMANATES ALCALINO-TERREUX

- 1/ Etude de Ba_2GeS_4
- 2/ Etude de Sr_2GeS_4
- 3/ Etude de Ca_2GeS_4
- 4/ Conclusion et discussion

CHAPITRE V

ESSAI D'INTERPRETATION DES SPECTRES INFRA-ROUGE ET RAMAN DES ORTHOTHIOGERMANATES ALCALINO-TERREUX

- A. Ba_2GeS_4
- B. Sr_2GeS_4
- C. Ca_2GeS_4

CONCLUSIONS GENERALES

CHAPITRE I

INTRODUCTION - GENERALITES

INTRODUCTION

Les seuls sulfosels de germanium que l'on trouve à l'état naturel sont ceux des métaux lourds :

- Argyrodite $\text{GeS}_2, 4 \text{Ag}_2\text{S}$
- Canfieldite $(\text{SnGe})\text{S}_2, 4 \text{Ag}_2\text{S}$
- Ultrabasite (sulfogermanate de plomb)
- Germanite (sulfogermanate de cérium et de fer)

En 1930 R.SCHWARZ et H. GIESE (1) ont préparé, par dissolution du disulfure de germanium dans une solution de sulfure alcalin, des sulfogermanates de formule :

- $2 \text{GeS}_2, 3 \text{K}_2\text{S}, 9 \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{GeS}_2, 3 \text{Na}_2\text{S}, 9 \text{H}_2\text{O}$

En 1932 DUBUCQUET et VELLUZ (2) ont isolé, par voie humide, le sel de pipérazine de l'acide thiométagermanique ($\text{H}_2\text{GeS}_3, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$).

En 1943, toujours par voie humide, H. H. WILLARD et C.W. ZUEHLKE (3) ont synthétisé un thiogermanate de potassium ($\text{K}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$).

C'est depuis une dizaine d'années seulement, que l'on commence à trouver dans la littérature des résultats plus abondants concernant les composés soufrés ternaires du germanium.

Deux voies de synthèse se sont développées :

- synthèse par voie humide ou en solvant non aqueux.
- synthèse par réaction dans l'état solide entre le disulfure de germanium et différents sulfures métalliques.

Ce sont surtout des auteurs Russes qui ont étudié la première méthode. Nous pensons en particulier aux travaux de N. V. PUTKARADZE et E. M. NANOBASHVILI (4) qui ont isolé, en 1965, des composés alcalins de formule M_8GeS_6 et plus récemment, en 1969, N.N. SEVRYUKOV, E. SALIKOVA et V.P. DOLGONEV (5) ont mis en évidence différents hydrates de thiogermanates de sodium ($Na_2GeS_3 \cdot H_2O$; $Na_4GeS_4 \cdot 7 H_2O$; $Na_2Ge_2S_5 \cdot 11 H_2O$; $Na_8GeS_6 \cdot 23 H_2O$) .

En 1962 H. BEHMEN et J. OSTERMEIR (6) ont isolé dans l'ammoniac liquide, un grand nombre de thiogermanates d'ammonium :

- $NH_4(GeS_2NH_2)$
- $(NH_4)_2 GeS_3$
- $(NH_4)_2 Ge_2S_5$
- $(NH_4)_2 Ge_4S_9$

De nombreux systèmes, mettant en jeu le disulfure de germanium, ont été explorés par réaction dans l'état solide.

Dans l'étude du système GeS_2 -PbS, M. ELLI et A. MUGNOLI (7) ont identifié deux phases de composition Pb_2GeS_4 et $PbGeS_3$.

J. RIVET, J. FLAHAUT et P. LARUELLE (8) ont synthétisé un composé ternaire du germanium : Cu_2GeS_3 .

Dans une étude systématique des composés de formule Ag_8MX_6 (M = Ge, Si, Sn et X = S, Se, Te) O. GOROCHOV et J. FLAHAUT (9) précisent les données structurales de Ag_8GeS_6 .

Plus récemment encore, dans sa thèse de Doctorat ès-Sciences, G. PEREZ (10) donne de nombreux renseignements structuraux sur les composés soufrés du germanium obtenus dans l'étude des systèmes :

Systèmes	Phases étudiées
$\text{GeS}_2 - \text{PbS}$	Pb_2GeS_4
$\text{GeS}_2 - \text{MnS}$	Mn_2GeS_4
$\text{GeS}_2 - \text{ZnS}$	-----
$\text{GeS}_2 - \text{CdS}$	Cd_4GeS_6
$\text{GeS}_2 - \text{HgS}$	Hg_4GeS_6
	Ln_2GeS_5
$\text{GeS}_2 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Ln = La..Gd)	$\text{Ln}_6\text{Ge}_{2,5}\text{S}_{14}$
	$\text{Ln}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

Au sujet des thiogermanates alcalino-terreux, P. ROYEN G. WILHELMI et A. KREHER (11) signalent, en 1965, qu'ils ont isolé les phases M_2GeS_4 (M = Ca, Sr, Ba). Ces auteurs ne présentent aucune donnée physico-chimique ou structurale caractéristique de ces composés. Depuis cette date ils n'ont plus rien publié sur ce sujet.

G. ROCKTÄSCHEL, W. RITTER et A. WEISS (12) dans l'étude

de l'action du soufre ou du sélénium sur les phases de Zintl, de composition A_2B ont isolé toute une série de thiosels de formule A_2BX_4

A = Mg, Ca

B = Si, Ge, Sn

X = S, Se

Ces composés seraient tous de structure olivine mais aucune étude structurale ne vient étayer cette hypothèse.

Devant le manque ou l'absence de données, concernant les composés sulfurés ternaires du germanium et des métaux alcalino-terreux, nous avons entrepris une étude approfondie du système BaS-GeS₂ et des orthothiogermanates alcalino-terreux. Le but de ce mémoire est de rapporter l'essentiel des résultats obtenus et l'ensemble des conclusions.

Nous essayerons, dans une première étape, de préciser les données radiocristallographiques et le comportement sous atmosphère inerte des différentes phases isolées dans le système BaS-GeS₂.

Puis, nous étudierons les orthothiogermanates M₂GeS₄ (M = Ba, Sr, Ca) tant du point de vue radiocristallographique que de leur comportement thermochimique vis-à-vis de différents gaz (azote R, oxygène, vapeur d'eau). Nous établirons une comparaison avec les orthogermanates correspondants M₂GeO₄. Pour cela nous avons été amenés à reprendre l'étude radiocristallographique de ces composés.

Enfin nous donnerons les résultats de l'étude structurale détaillée relative aux trois orthothiogermanates : Ba_2GeS_4 , Sr_2GeS_4 , Ca_2GeS_4 .

Il est à noter que cette étude s'insère dans des recherches poursuivies au laboratoire depuis plusieurs années, concernant l'étude physico-chimique et structurale, des composés soufrés mettant en jeu les éléments de la colonne IV b avec les métaux alcalins et alcalino-terreux : thiocarbonates, thiogermanates, thiosilicates et thiosbannates. Nous avons personnellement abordé une étude du système $\text{GeS}_2 - \text{Na}_2\text{S}$ dont certains résultats ont déjà été publiés (13) et dont les développements plus complets sont en cours.

A- GENERALITES - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1/ Dosages

Tous nos dosages sont effectués par gravimétrie. Ils ont pour but de contrôler la qualité des produits de départ. La détermination de la pureté des monosulfures alcalinoterreux est basée sur le dosage du métal comme sulfate. Pour le disulfure de germanium nous dosons le germanium comme dioxyde, après oxydation par l'eau oxygénée ammoniacale. Le soufre est déterminé gravimétriquement après oxydation par l'eau oxygénée ammoniacale et précipitation comme sulfate de baryum.

Nous obtenons les résultats suivants :

		% théorique	% expérimental
Monosulfure de baryum	Ba	81,09	81,0
Monosulfure de strontium	Sr	73,19	72,8
Monosulfure de calcium	Ca	55,55	54,5
Difulsure de germanium	Ge	53,09	53,4
	S	46,90	46,2

2/ Thermogravimétrie

Tous nos essais ont été effectués à l'aide d'une thermobalance du type Eyraud pouvant, suivant le cas, fonctionner sous vide ou en atmosphère conditionnée.

Les différentes précautions à prendre, ainsi que les tech-

niques utilisées dans notre laboratoire avec des substances sensibles à l'humidité atmosphérique, ont déjà été décrites par ailleurs(14).

3/ Spectrographie Infra-rouge et Raman

Les spectres infra-rouge sont obtenus à l'aide, soit d'un appareil Perkin Elmer infra-corps 237, qui explore la région 4000-400 cm^{-1} , soit d'un spectromètre Perkin Elmer 225 pour la région 4000-200 cm^{-1} .

Les méthodes utilisées pour la préparation des échantillons sont celles des disques de bromure de potassium ou de césium, et celles de suspensions dans le " nujol ", écrasées entre fenêtres de bromure de potassium ou d'iodure de césium. Tous les risques habituels de ces méthodes sont minutieusement contrôlés.

Les spectres Raman sur poudre ont été pris sur l'appareil de la Coderg PH1, à faisceau laser He-Ne.

Pour les produits hygroscopiques nous opérons dans des tubes capillaires (diamètre 1 à 2 mm), dans le cas où l'humidité de l'air n'altère pas les substances étudiées, le produit est disposé sous forme de petits tas.

4/ Radiocristallographie

Les diagrammes Debye-Scherrer sont relevés à l'aide de diffractomètres à compteur avec le rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre. L'appareillage utilisé est soit le cristallobloc C.G.R type 20

avec goniomètre de Berthold, soit le " kristalloflex 4 " Siemens. Ces deux types d'appareillage sont équipés d'un monochromateur avant, à lame courbe de quartz. Les vitesses angulaires sont en général de trois ou quatre minutes par degré de Bragg, pour les clichés de reconnaissance.

Quand le " pointé " des angles de diffraction demande une grande précision, nous utilisons des vitesses angulaires de 10 ou 16 minutes par degré. Dans ce cas, avant chaque enregistrement, nous procédons au réglage de l'appareillage. Nous considérons qu'il est bon quand l'alignement de l'image du foyer (focalisation à la sortie du monochromateur) du centre du goniomètre et de la fente d'entrée du compteur est réalisé. Les réglages sont effectués avec une image foyer fixe (on ne touche plus à la position du tube). Nous pouvons alors positionner le goniomètre par rapport à l'image du foyer grâce à un support permettant deux mouvements :

- Rotation du goniomètre autour de son centre
- Translation de ce centre dans un plan perpendiculaire à la direction du faisceau incident.

Ce réglage est vérifié par enregistrement de deux raies de diffraction de l'or ($2\theta_1 = 38,196$ $2\theta_2 = 81,750$). Nous devons alors vérifier également le réglage du monochromateur. Pour cela nous utilisons la deuxième raie de diffraction de l'or dont l'angle de Bragg pour la radiation $\text{Cu K } \alpha_2$ se trouve à 82° .

Pour cela nous faisons tourner le monochromateur à l'aide d'une vis micrométrique jusqu'à disparition de cette deuxième raie.

Les poudres servant à confectionner l'échantillon sont tamisées à 40μ , nous utilisons parfois la méthode de l'étalon interne en utilisant soit du germanium, soit du silicium en poudre. Moyennant ces précautions, la reproductibilité des mesures, entre plusieurs spectres, est de 2/100 de degré sur l'ensemble du spectre.

Les mesures d'intensité des raies de diffraction sont effectuées par comptage. Nous employons les conditions expérimentales suivantes : l'exploration du spectre se fait avec un pas de 1/100 de degré pour un temps de comptage de une minute. Les intensités mesurées sont la moyenne obtenue pour cinq comptages différents.

Afin de vérifier que nos produits ne donnent pas d'orientation préférentielle, nous avons enregistré, au préalable au microdensitomètre les spectres Debye-Scherrer obtenus en chambre. L'accord entre les intensités obtenues soit à partir du goniomètre, soit à partir des chambres est satisfaisant. Donc l'erreur introduite par les orientations préférentielles dans la mesure de l'intensité d'une raie par comptage est minime, pour les produits que nous avons étudiés.

Pour l'étude sur monocristal les appareillages suivants ont été utilisés :

- La chambre de cristal tournant
- chambre de Laue
- chambre de précession de Buerger
- rétigraphe de Rimsky - NONIUS
- chambre de Weissenberg - STOE

B - PREPARATION DES COMPOSES DE DEPART ET REALISATION DES MELANGES
REACTIONNELS

1/ Préparation du disulfure de germanium GeS_2

Trois méthodes ont été vérifiées pour l'obtention du disulfure de germanium.

- Traitement d'une solution fortement acide (HCl 6N) de dioxyde de germanium GeO_2 par l'hydrogène sulfuré (15).

- Synthèse directe à partir de quantités stoechiométriques de germanium et de soufre, en tubes de silice scellés sous vide et portés à 800°C pendant 24 heures. Afin d'éviter toute explosion due à la forte tension de vapeur du soufre, cette température est atteinte par paliers successifs.

- Traitement du dioxyde GeO_2 , par l'hydrogène sulfuré chargé de vapeurs de soufre à 475°C . L'appareillage utilisé pour cette préparation est schématisé sur la figure 1. Le soufre contenu dans un ballon est porté à une température de 550°C . Les vapeurs de soufre sont entraînées par un courant d'hydrogène sulfuré H_2S préalablement desséché par passage dans une colonne garnie de sulfure d'aluminium Al_2S_3 . Le ballon est relié ensuite au four par un tube maintenu à 230°C grâce à un cordon chauffant. L'ensemble est calorifugé. Pour purger l'appareillage de l'air qu'il contient nous faisons dégager l'hydrogène sulfuré seul pendant un quart d'heure. Ensuite le four est porté à une température de 475°C . Au dessus de cette température

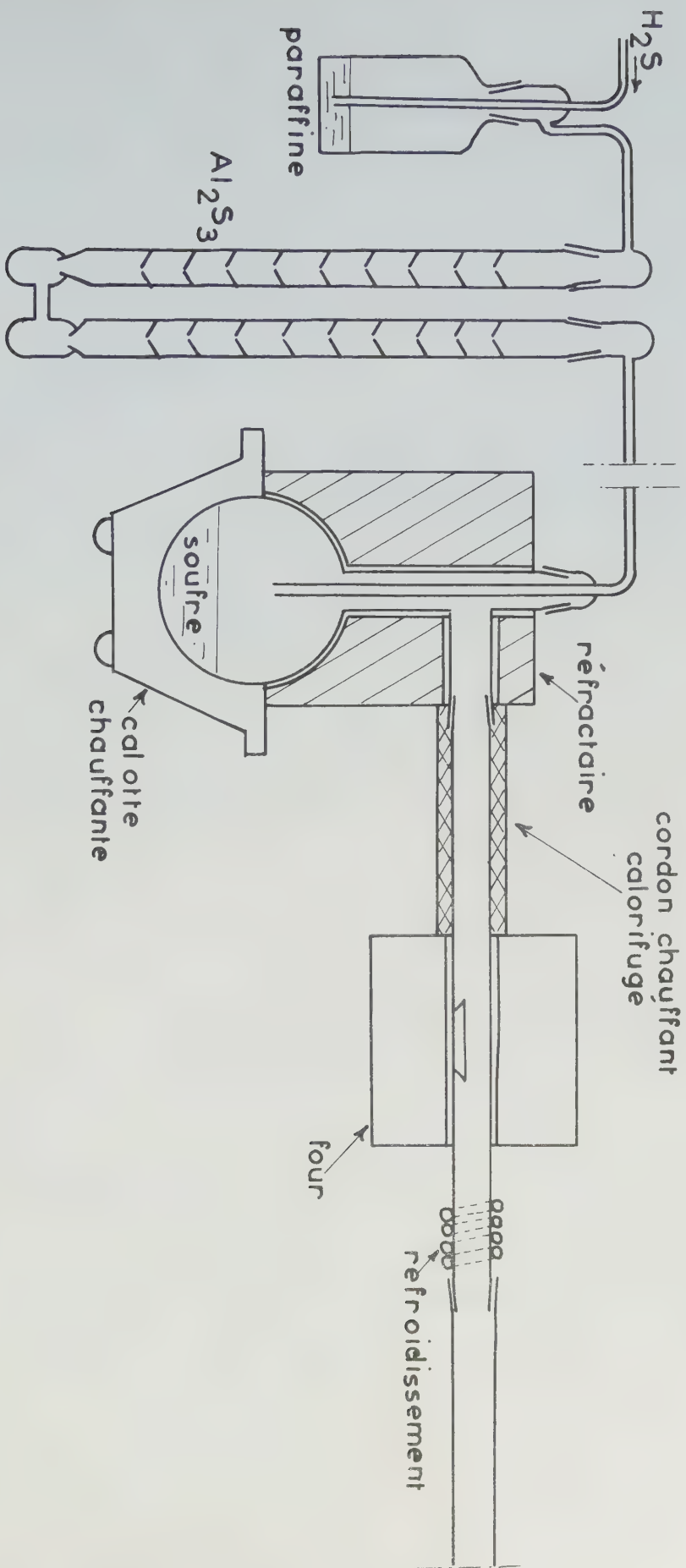


Figure 1.

Le disulfure de germanium formé sublime. On fait passer $H_2S + S(v)$ pendant six heures et on laisse refroidir sous courant d'hydrogène sulfuré. La nacelle est sortie du four et le produit broyé. La séquence des opérations broyage-traitement thermique est reprise deux ou trois fois. La réaction est complète après un temps de passage $H_2S + S(v)$ de vingt heures environ.

La première méthode conduit à un disulfure de germanium amorphe aux rayons X, en plus les dosages indiquent toujours un défaut en germanium.

Les deux autres méthodes conduisent à un produit bien cristallisé et de bonne pureté.

Nous avons utilisé la forme hexagonale dite " soluble " du dioxyde de germanium de la " Vieille Montagne ", présenté pour usages électroniques. Le germanium en poudre (pureté 99,999%) est celui de " alpha-Inorganic ".

2/ Préparation des monosulfures alcalino-terreux MS

Deux méthodes sont utilisées.

-Traitement du carbonate alcalinoterreux MSO_3 par un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré à $1000^\circ C$ (16). La réaction est terminée au bout de deux heures. Pour réduire les polysulfures qui ont pu se former dans cette opération, on fait passer l'hydrogène seul pendant un quart d'heure. On laisse refroidir sous courant d'hydrogène.

- Décomposition thermique sous azote R, des trithiocarbonates alcalinoterreux MCS_3 , à 900°C pendant une demi heure.



Dans le deuxième cas, les monosulfures alcalinoterreux sont blancs et de bonne pureté. Nous retenons cette méthode pour l'obtention de BaS et SrS. Devant les difficultés pour préparer CaCS_3 (17), nous employons la première méthode pour obtenir CaS. Dans ce cas le produit est gris et les dosages indiquent une pureté moins bonne que pour les deux autres monosulfures.

3/ Réalisation des mélanges

a) Caractéristiques des réactions dans l'état solide

Pour étudier les réactions dans l'état solide, deux conditions doivent être réalisées : les substances de départ doivent se trouver dans un très grand état de division, et leur mélange doit être effectué d'une manière aussi intime que possible. Toutes ces conditions tendent vers un même but : l'augmentation d'une part de l'importance des surfaces de contact et d'autre part de la vitesse de diffusion des particules sans laquelle il n'y aurait pas de réaction en phase solide.

b) Conditions nécessaires

Les produits réactionnels sont broyés finement et tamisés au tamis de 40μ . Des quantités correspondant aux différentes valeurs

du rapport $n = \text{GeS}_2/\text{MS}$, nécessaires pour une synthèse, sont pesées avec une précision de 1/10 de mg. Les mélanges sont alors effectués soit par tamisage au tamis de 80μ , soit par broyage manuel dans un mortier en agathe en présence d'éther de pétrole. Cette dernière opération est répétée deux à trois fois.

CHAPITRE II

ETUDE DU SYSTEME MONOSULFURE DE BARYUM

DISULFURE DE GERMANIUM ($BaS - GeS_2$)

1/ Conditions de traitement thermique

Nous avons constitué des mélanges pour diverses valeurs du rapport $n = \text{GeS}_2/\text{BaS}$. Ces mélanges sont étudiés en tubes de silice scellés sous vide. Nous avons exploré la gamme des températures comprises entre 500 ° et 1200 °C pour des temps variables. Nous verrons par la suite qu'il y a parfois lieu d'opérer à haute température. Les conditions opératoires retenues sont : 600°C pendant 48 heures. Dans ces conditions, nous obtenons un produit bien cristallisé.

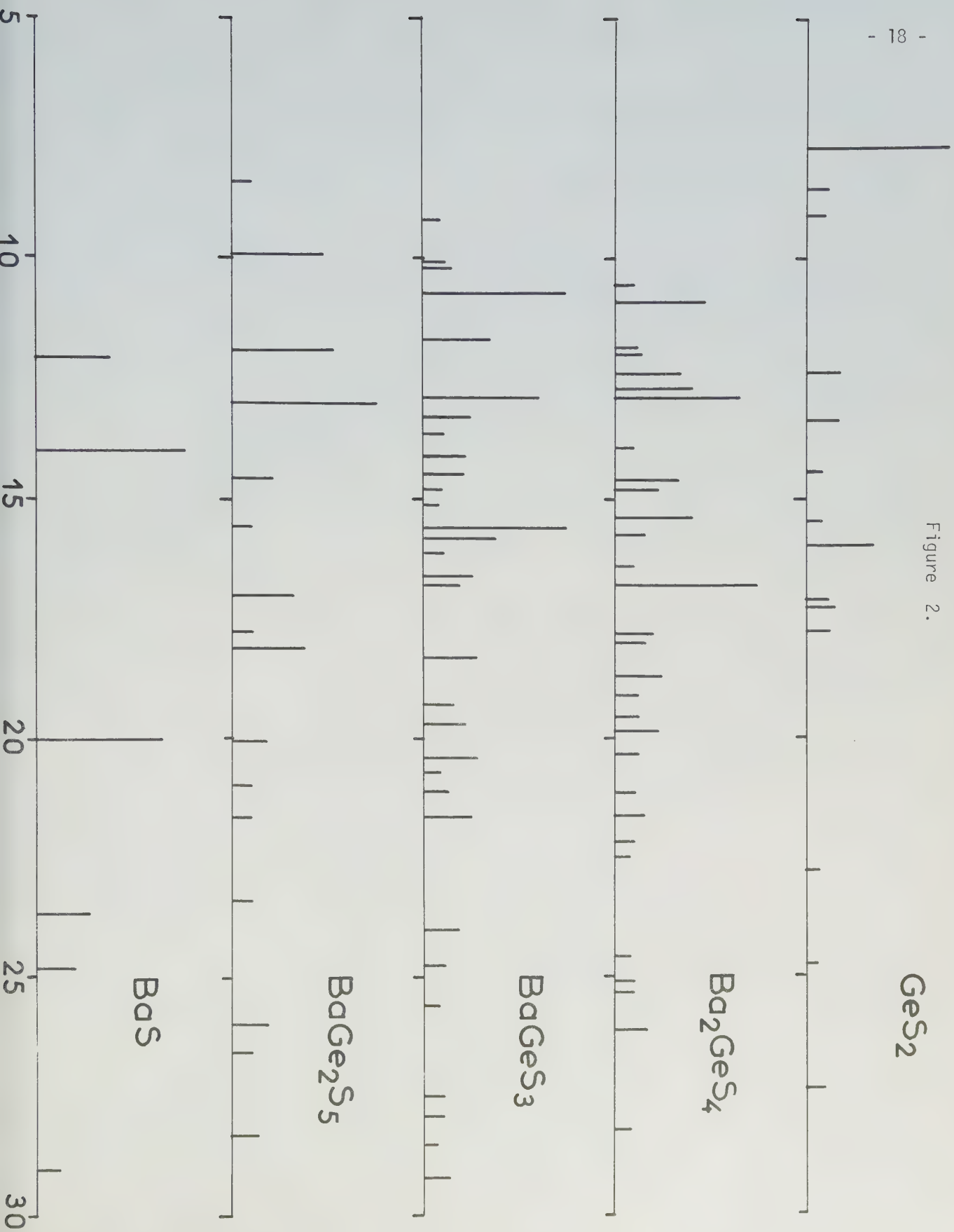
Comme nous travaillons sur des composés soufrés en tube de silice, il faut vérifier qu'il n'y ait aucune attaque de la silice avec formation de thiosilicates. Nous avons étudié parallèlement le système $\text{BaS} - \text{SiS}_2$ (18) (thèse de 3ème cycle de Mr DUMAIL).

2/ Phases cristallines mises en évidence

L'analyse radiocristallographique montre qu'il apparaît trois nouvelles phases, pour les valeurs de $n = 1/2, 1, 2$ auxquelles on peut attribuer les formules Ba_2GeS_4 , BaGeS_3 , BaGe_2S_5 . La figure 2 reproduit les diagrammes Debye-Scherrer, pour le rayonnement $\text{CuK}\alpha_1$, de ces différents composés et des produits de départ, BaS et GeS_2 .

Afin de vérifier que d'autres phases susceptibles d'exister n'apparaissent pas, en particulier pour $n = 1/4$ et $2/3$, c'est à dire Ba_4GeS_6 et $\text{Ba}_3\text{Ge}_2\text{S}_7$, nous avons étudié systématiquement le binaire pour des valeurs différentes de n comprises dans les intervalles $<1/2, 1/2-1, 1-2$.

Figure 2.



. Pour $n < 1/2$ les seules phases qui apparaissent sont $Ba_2GeS_4 + BaS$.

. Pour $1/2 < n < 1$ il y a coexistence des phases Ba_2GeS_4 et $BaGeS_3$.

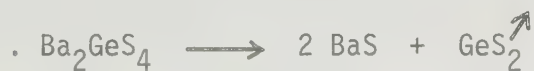
. Pour $1 < n < 2$ les spectres de diffraction sont caractéristiques du mélange $BaGeS_3$ et $BaGe_2S_5$.

L'ensemble de ces résultats est rassemblé dans la figure 3.

L'hypothèse relative à l'existence d'une phase Ba_4GeS_6 n'est pas gratuite, de tels thiogermanates M_4GeS_6 où $M = Cd$ et Hg ont été mis en évidence par J. SERMENT, G. PEREZ et P. HAGENMULLER (19). Il en est de même pour $Ba_3Ge_2S_7$, des composés $M_6Si_3S_7$ existent (20).

3/ Stabilité thermique de ces 3 phases

Cette étude a été conduite par analyse thermogravimétrique sous gaz inerte (Azote R). Les réactions suivantes peuvent être retenues pour traduire les processus globaux de dégradation.



Les températures de début de décomposition sont respectivement de $750^\circ C$ pour Ba_2GeS_4 (fig.4, courbe I), $620^\circ C$ pour $BaGeS_3$ (fig.4, courbe II) et $605^\circ C$ pour $BaGe_2S_5$ (fig.4, courbe III). Pour expliquer le ralentissement de la vitesse de décomposition constaté

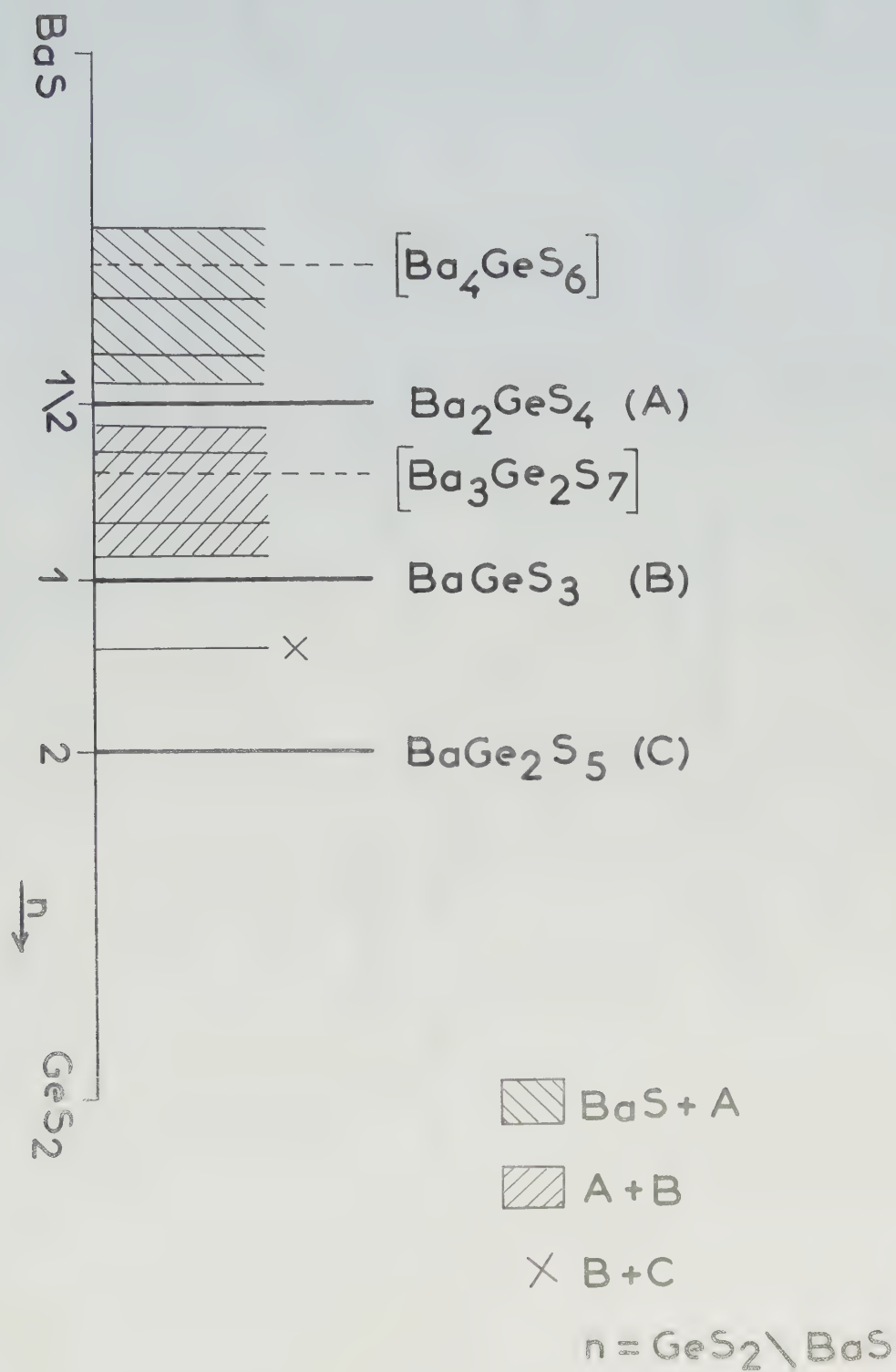
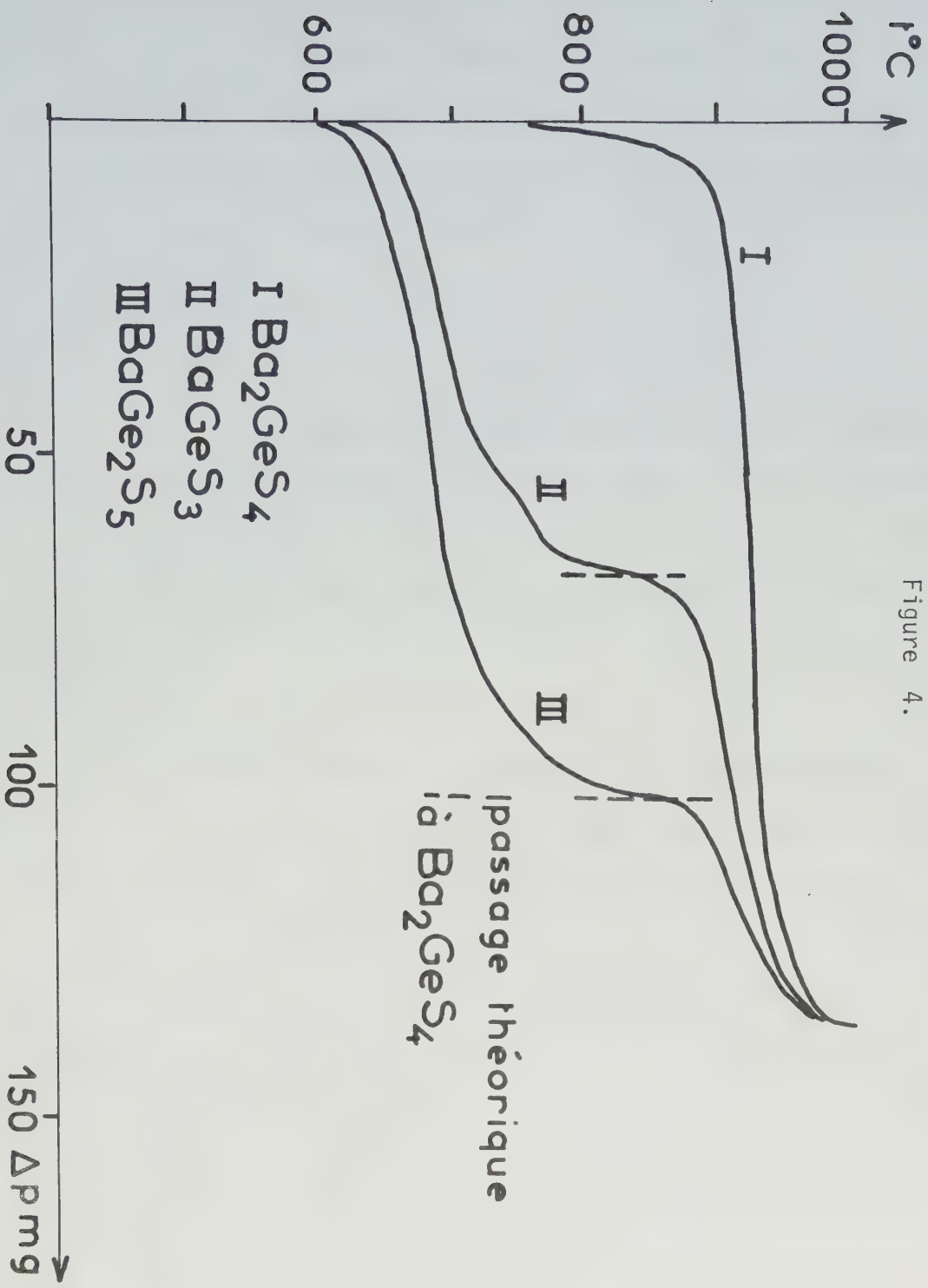
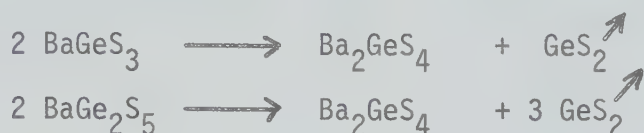


Figure 3.

Figure 4.



sur les thermogrammes II et III, nous effectuons une étude isotherme à une température légèrement inférieure à celle du début du ralentissement. Cette étude confirme l'existence, dans la dégradation thermique de ces 2 composés, de Ba_2GeS_4 comme produit intermédiaire. Ceci nous permet d'écrire les réactions suivantes :



Il est à noter que les températures de début de décomposition pour BaGeS_3 et BaGe_2S_5 sont très voisines de leurs températures de formation. Notons, en outre, que le disulfure de germanium provenant de la décomposition, sublime à la température où celle-ci se produit.

4/ Etude radiocristallographique des phases isolées

Cette étude a été conduite, soit à partir de monocristaux, soit à partir des seules données des diagrammes de diffraction sur poudre.

On sait que les oxogermanates alcalinoterreux cristallisent dans le système orthorhombique (21) (22). Nous avons donc pensé qu'il pouvait en être de même pour ces composés et nous avons orienté nos déterminations structurales dans ce sens, en mettant au point un programme de recherche des paramètres et d'indexation automatique des diagrammes de poudre dans le système orthorhombique.

Le principe en est simple.

Pour le système orthorhombique les distances réticulaires

exprimées en fonction des indices hkl d'un plan de diffraction et des paramètres de la maille sont données par l'expression :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

qui peut se mettre sous la forme

$$\sin^2 \theta = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2$$

$$\text{avec } A = \frac{\lambda^2}{4a^2}, \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2}, \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

θ étant l'angle de diffraction caractéristique d'un plan (hkl) et λ la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

Les premières raies de diffraction d'un diagramme Debye-Scherrer sont toujours d'indices faibles.

Nous effectuons donc toutes les combinaisons possibles des indices hkl des 3 premières raies d'un spectre de diffraction sur poudre. Ceci revient à résoudre le système linéaire des 3 équations suivantes :

$$\sin^2 \theta_1 = Ah_1^2 + Bk_1^2 + Cl_1^2$$

$$\sin^2 \theta_2 = Ah_2^2 + Bk_2^2 + Cl_2^2$$

$$\sin^2 \theta_3 = Ah_3^2 + Bk_3^2 + Cl_3^2$$

A chaque cycle de calcul, à partir des A, B, C on calcule la succession des angles de diffraction que l'on compare avec les angles expérimentaux.

Si n angles coïncident avec les angles expérimentaux à la précision demandée, on "sort" les résultats suivants : angles calculés avec leurs indices, paramètres et volume de la maille.

Le programme de calcul, a été écrit en langage FORTRAN IV en collaboration avec Mlle LUCIANO du centre de calcul de la Faculté des Sciences de MONTPELLIER. Il est utilisé sur ordinateur IBM 360-40.

La figure 5 en donne l'organigramme simplifié.

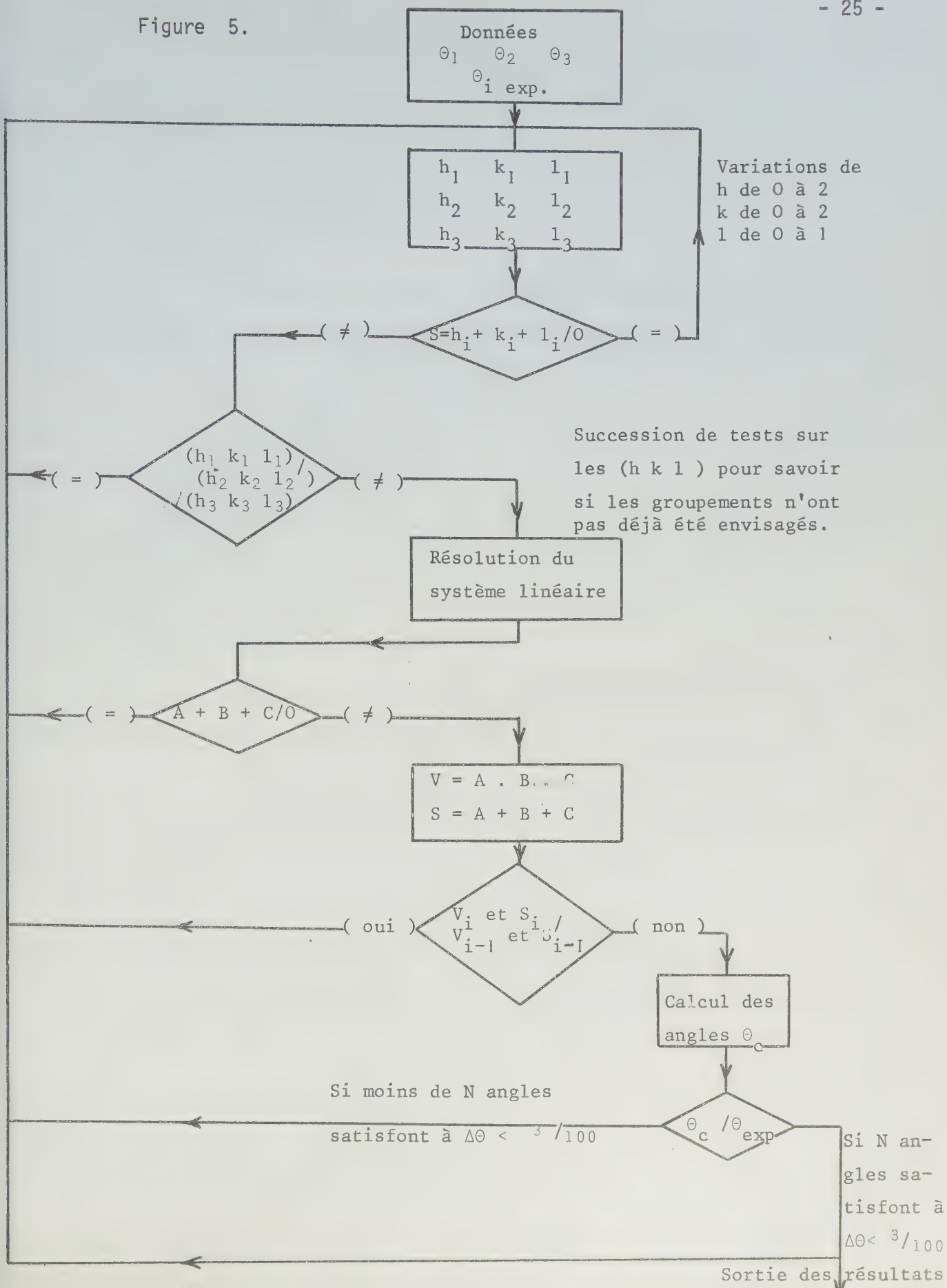
Le listing du programme se trouve en annexe.

Quelques remarques s'imposent quant à l'utilisation de ce programme. En règle générale, si les produits à étudier sont bien cristallisés, c'est-à-dire, si leurs raies de diffraction sont assez fines pour être pointées avec précision, la reproductibilité des mesures est au moins de $2/100$ de degré, si les précautions déjà signalées ont été prises (réglage du goniomètre,...). La bonne reproductibilité des spectres ainsi obtenus, impose comme choix de la précision pour comparaison des θ calculés et des θ expérimentaux, $3/100$ de degré.

Aux faibles angles, du fait que l'on se trouve dans les plus mauvaises conditions de focalisation, l'incertitude sur les mesures des angles de diffraction est grande. Il sera donc illusoire de se servir du programme quand les premières raies du spectre apparaissent pour des angles inférieurs à 5° ($2\theta = 10^\circ$)

Dans le cas particulier de notre étude sur les thiogermates, les valeurs maximum que peuvent prendre respectivement hkl pour les trois premières raies sont 2,2,1. Nous avons choisi ces valeurs en nous guidant sur les indices des premières raies des

Figure 5.



oxogermanates correspondants.

Quand on compare les $\theta_{\text{calc.}}$ aux $\theta_{\text{exp.}}$ ($|\theta_{\text{exp.}} - \theta_{\text{calc.}}| < 3/100$), on considère que la solution est bonne, quand n ($\theta_{\text{calc.}}$) coïncident avec n ($\theta_{\text{exp.}}$) même si $n < N_{\theta_{\text{exp.}}}$, ($N_{\theta_{\text{exp.}}}$ étant le nombre de raies de diffraction considéré dans le déroulement du programme). En pratique on utilise $N-n = 3$ à 5.

Quand nous sommes en présence de plusieurs résultats, les solutions les plus probables sont celles dont les volumes de la maille sont minimum.

Les résultats fournis par ce programme, permettent alors un affinement des paramètres selon une méthode mise au point dans le laboratoire (23) et une indexation complète de l'ensemble des raies de diffraction. Ceci permet de lever les dernières indéterminations qui se présentent dans le cas où l'on obtient plusieurs solutions de faibles volumes.

Nous avons, au préalable, testé notre programme sur un composé connu de symétrie orthorhombique : le sulfate de Thallium Tl_2SO_4 .

Il est à noter que des programmes semblables existent déjà mais ils sont beaucoup plus élaborés et nécessitent l'emploi de gros ordinateur. Nous pensons en particulier au programme écrit par C. JAMARD, D. TAUPIN et A. GUINIER (24). Dans celui-ci tous les systèmes cristallins, exception faite des systèmes monoclinique et triclinique, sont envisagés, l'affinement simultané des paramètres et la recherche du groupe d'espace sont effectués.

Dans tout ce qui suit, les angles de diffraction sont donnés pour le rayonnement $\text{CuK}\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$

A - ETUDE DE L'ORTHOTHIOGERMANATE DE BARYUM Ba_2GeS_4

Comme nous le verrons par la suite, l'étude structurale à l'aide de la diffraction des rayons X démontre l'existence de tétraèdres individualisés GeS_4 . Ce résultat est confirmé par les résultats de la spectroscopie infra-rouge. Nous avons donc à faire à un orthothiogermanate.

Dans ce cas notre étude a été conduite à partir des seules données des diagrammes de diffraction sur poudre. En effet, il nous a été impossible d'obtenir des monocristaux de Ba_2GeS_4 .

Le programme d'indexation automatique dans le système orthorhombique nous donne, pour $N_{\theta_{\text{exp}}} = 20$, $n_{\theta_{\text{calc}}} = 17$ et $\Delta\theta = 3/100$ de degré, une seule solution :

$$\begin{aligned} a &= 12,243 \text{ \AA} \\ b &= 8,959 \text{ \AA} \\ c &= 6,880 \text{ \AA} \end{aligned} \quad V = 754,7 \text{ \AA}^3$$

Notons que l'obtention d'une seule solution due au fait que pour Ba_2GeS_4 les trois premières raies de diffraction observables se situent à de grands angles ($\theta_1 = 10^\circ 55'$, $\theta_2 = 10^\circ 90'$, $\theta_3 = 11^\circ 85'$). Ainsi les solutions de volume important ne peuvent être retenues.

Après affinement les paramètres de la maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 8,959 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 6,885 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 12,218 \pm 0,004 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Nous indexons alors l'ensemble du spectre.

L'étude des différentes conditions d'existence donne :

$h \neq 0$ aucune condition

$0 \neq k \neq k + 1 = 2n$

$h \neq 0$ aucune condition

$h \neq k \neq 0 \quad h = 2n$

$h \neq 0 \neq 0 \quad h = 2n$

Les seuls groupes d'espace possibles qui répondent à ces conditions sont :

$$D_{2h}^{16} = Pnma \quad ; \quad C_{2v}^9 = Pna2_1$$

La masse volumique déterminée pycnométriquement à 20°C dans le benzène impose quatre motifs par maille.

$$d_{exp.}^{20} = 4,15 \text{ g/cm}^3 \quad Z = 4 \quad d_{calc.}^{20} = 4,19 \text{ g/cm}^3$$

Le tableau I regroupe les distances réticulaires expérimentales et calculées, les intensités relatives et les indexations des raies de diffraction correspondantes.

B - ETUDE DU THIOGERMANATE $BaGeS_3$

La fusion sous vide en tube scellé du composé ne donne pas de monocristaux. Si la température dépasse 700°C on recueille un mélange des phases Ba_2GeS_4 - $BaGe_2S_5$ et GeS_2 . Nous avons donc procédé à l'indexation de son diagramme de poudre, comme pour l'orthothiogermanate de baryum, Ba_2GeS_4 , avec les mêmes programmes d'indexation automatique et d'affinement.



d _m	d _{cal}	I/I ₀	hkl	d _m	d _{cal}	I/I ₀	hkl
4,2068	4,2058	10	201	2,4074	2,4083	25	303
4,0733	4,0706	60	112	2,3563	2,3574	10	105
3,7540	3,7547	15	210	2,2995	2,3028	20	015
3,7047	3,7075	20	103	2,2651	2,2674	25	223
3,6128	3,6124	15	202	2,2574	2,2555	20	031
3,5898	3,5891	50	211	2,2170	2,2183	15	321
3,5063	3,5053	60	013		2,2139		124
3,4423	3,4425	80	020	2,1338	2,1353	10	304
3,1973	3,1988	15	212	2,0960	2,0982	15	411
3,1056	3,1077	< 10	121	2,0877	2,0891	15	132
3,0557	3,0545	35	004	2,0385	2,0395	20	314
3,0133	3,0134	25	203	2,0110	2,0112	< 10	413
2,9005	2,9009	50	301	1,9951	1,9994	< 10	033
2,8429	2,8439	20	122	1,8538	1,8538	10	206
2,7248	2,7295	< 10	220	1,8137	1,8146	10	324
2,6695	2,6733	100	311	1,7983	1,7975	10	134
	2,6656		114	1,7196	1,7200	25	126
2,5169	2,5236	25	204		1,7194		502
	2,5227		123	1,5882	1,5893	< 10	431
2,4925	2,4921	20	222	1,5763	1,5761	< 10	521

TABLEAU I

Voici les résultats obtenus pour BaGeS_3 , à l'aide du programme d'indexation automatique :

BaGeS_3	$N_{\text{exp.}} = 23$	$n_{\text{cal.}} = 19$	$\Delta\theta = 3/100$
$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
11,417	24,679	6,910	1946,8
10,134	17,760	7,501	1350
12,422	25,083	7,188	2239,7
<u>5,708</u>	<u>13,820</u>	<u>6,700</u>	<u>528,6</u>
9,285	13,820	12,339	1583,4
13,400	13,820	5,708	1057,1
9,269	28,082	7,938	2066
11,152	14,333	26,056	4164,9
11,417	14,199	30,087	4877,4
10,533	18,311	8,011	1545,2
9,887	19,322	7,607	1453,3
8,802	22,312	12,339	2423,2
12,975	16,328	8,815	1867,5

Si nous retenons la solution dont le volume est minimum (solution soulignée dans le tableau ci-dessus) et que l'on affine les paramètres, nous indexons la totalité des raies de diffraction.

Les paramètres sont alors :

$$\begin{cases} a = 5,728 \pm 0,005 \text{\AA} \\ b = 6,711 \pm 0,005 \text{\AA} \\ c = 13,820 \pm 0,006 \text{\AA} \end{cases}$$

L'examen des conditions d'existence qui sont

$h \ k \ l$, $0 \ k \ l$ aucune condition

$h \ 0 \ 0$ $\hookrightarrow h = 2n$

conduit à considérer comme groupe spatial possible $D_2^{4-} P_{2_1 2_1 2_1}$.

Avec quatre motifs par maille ($Z = 4$), nous avons un bon accord entre masses volumiques mesurées et calculées.

$$d_{\text{exp.}}^{20} = 3,80 \text{ g/cm}^3 \quad Z = 4 \quad d_{\text{cal.}}^{20} = 3,83 \text{ g/cm}^3.$$

Dans le tableau II nous avons rassemblé la liste des distances réticulaires mesurées et calculées ainsi que les intensités relatives et l'indexation des différents plans.

A la suite de cette étude, BaGeS_3 apparait comme isotype du germanate BaGeO_3 forme haute température étudié par H. HILMER (25). Par contre il ne semble pas isotype du composé sélénié correspondant BaGeSe_3 , bien que leurs paramètres soient voisins. D'après H. HAHN et H. SCHULZE (26) BaGeSe_3 cristallise avec le groupe spatial D_{2h}^{12} .

On a donc affaire ici à une structure en chaîne formée de tétraèdres GeS_4 mettant en commun un atome de soufre. On peut parler d'inothiogermanates (27).

C - ETUDE DU THIOGERMANATE BaGe_2S_5

Dans ce cas, si nous portons le mélange $\text{BaS} + 2 \text{GeS}_2$ en tube de silice scellé sous vide, à 1200°C et si le refroidissement est lent, nous obtenons des monocristaux. Ils se présentent sous forme de polyèdres de couleur orangée .

L'étude radiocristallographique de ces monocristaux a été conduite à l'aide d'un rétigraphe de Rimsky et d'une chambre de cristal tournant. Nous déterminons ainsi une valeur approchée des paramètres :



d _m	d _{cal}	I/I ₀	hkl	d _m	d _{cal}	I/I ₀	hkl
6,9050	6,9100	<5	002	2,3327	2,3339	20	115
6,0340	6,0369	<5	011	2,2860	2,2867	25	213
4,8150	4,8142	<5	012	2,2056	{ 2,2083	45	{ 031
4,4073	4,4099	15	102		2,2049		204
4,3580	4,3568	35	110	2,1780	{ 2,1786	10	{ 016
4,1601	4,1552	100	111		2,1784		220
3,8009	3,7980	45	013	2,1517	2,1518	10	221
3,6805	3,6854	<5	112	2,1367	2,1370	15	106
3,4567	3,4550	85	004	2,0946	2,0948	10	214
3,3568	3,3555	30	020	2,0836	2,0837	30	130
3,2639	3,2608	10	021	1,8937	{ 1,8940	20	{ 017
3,1661	3,1654	25	113		1,8914		301
3,0711	3,0718	25	014	1,8398	1,8404	10	302
3,0203	3,0184	<5	022	1,8198	1,8205	<5	311
2,9567	2,9585	<5	104	1,7842	1,7843	10	134
2,8660	2,8640	90	200	1,7089	1,7109	<5	225
2,8359	2,8337	50	121		{ 1,7082		{ 232
2,7875	2,8044	<5	201	1,6658	{ 1,6655	10	{ 041
2,7062	2,7071	25	114		1,6639		135
2,6711	2,6704	25	122	1,6474	{ 1,6477	10	{ 321
2,5879	2,5876	<5	211		1,6465		233
2,4511	2,4513	45	123	1,5783	1,5798	15	217
2,4074	2,4071	10	024		1,5765		043

TABLEAU II

$$\begin{cases} a = 10,57 \text{ \AA} \\ b = 10,56 \text{ \AA} \\ c = 14,99 \text{ \AA} \end{cases}$$

L'examen des rétigrammes permet de relever les conditions d'existence suivantes :

$$0 \ 0 \ 1 \quad l = 4n$$

$$0 \ k \ 0 \quad k = 2n$$

$$h \ k \ 1 \quad h + k + 1 = 2n$$

Comme $a = b$, nous sommes en présence d'une maille quadratique centrée. Nous pouvons envisager, pour la maille réelle, une maille cubique avec $c = a\sqrt{2} = b\sqrt{2}$ (comme le montre la fig.6), le cristal étant orienté suivant un axe d'ordre 2 (A_2).

Les diagrammes de Laüe confirment cette hypothèse. En effet ils mettent en évidence dans le plan perpendiculaire à l'axe d'ordre 2, 2 axes d'ordre 3 (A_3) et un axe d'ordre 4 (A_4).

Nous avons donc indexé les taches de diffraction sur les rétigrammes (strates 0,1,4) dans le système cubique, en employant la matrice de transformation quadratique cubique.

$$Q \begin{array}{c|ccc} & \begin{array}{c} c \\ \rightarrow \end{array} & & \\ \hline & 1 & 1 & 0 \\ & - & & \\ & 1 & 1 & 0 \\ \hline & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

Les règles d'existence sont alors

$$0 \ 0 \ 1 \quad l = 4n$$

$$h \ k \ 1 \quad h + k, \ k + 1, \ (1 + h) = 2n$$

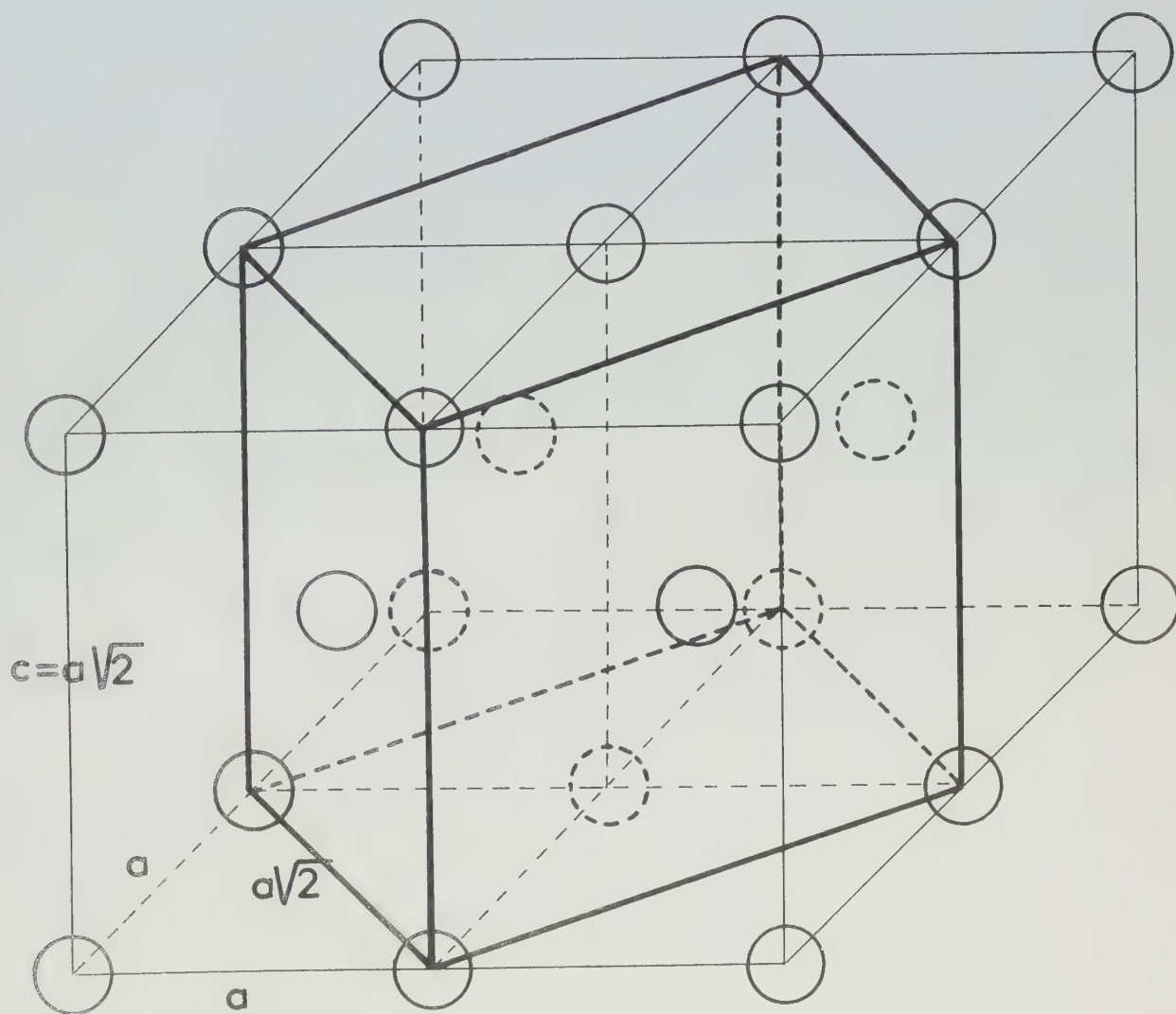


Figure 6.

Nous avons donc une maille cubique faces centrées. Le seul groupe d'espace compatible avec ces conditions est :

$$O^4 - F_{4,1}^{32}$$

A partir des données obtenues sur monocristaux, nous avons affiné le paramètre à l'aide des diagrammes de diffraction sur poudre.

$$a = 14,899 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

Les masses volumiques mesurées et calculées sont en bon accord pour un nombre de motifs par maille $Z = 16$.

$$d_{\text{exp.}}^{20} = 3,48 \text{ g/cm}^3 \quad Z = 16 \quad d_{\text{cal.}}^{20} = 3,55 \text{ g/cm}^3$$

Dans le tableau III sont portées les distances réticulaires calculées et observées, les intensités relatives et l'indexation des différents plans de diffraction pour BaGe_2S_5 .

D - CONCLUSIONS

Ainsi l'étude du système $\text{BaS} - \text{GeS}_2$, nous a permis d'isoler trois phases nouvelles : Ba_2GeS_4 , BaGeS_3 , BaGe_2S_5 . Nous avons pu caractériser le comportement thermique de chacune d'elles sous courant de gaz inerte. La dégradation thermique pour BaGeS_3 et BaGe_2S_5 se fait en passant par l'intermédiaire stable qui est l'orthothiogerminate Ba_2GeS_4 . Nous avons pu à partir soit des seules données des diagrammes de diffraction sur poudre, soit à partir du monocristal, déterminer les données cristallographique caractéristiques de ces trois composés (système cristallin, groupe d'espace, paramètres, nombre de motifs par maille).



d _m	d _{cal}	I/I ₀	hkl	d _m	d _{cal}	I/I ₀	hkl
5,2727	5,2680	20	220	2,0863	2,0864	10	{ 551
4,7160	4,7718	<5	310		{ 2,0864		{ 711
4,4935	4,4925	60	311	2,0650	2,0663	<5	640
4,2954	4,3013	<5	222	1,9905	1,9911	10	642
3,7261	3,7250	55	400	1,9402	{ 1,9398	15	553
3,4189	3,4183	100	331		1,9398		{ 731
3,3295	3,3317	10	420	1,8198	1,8203	<5	733
3,0424	3,0415	25	422	1,8056	{ 1,8069	<5	{ 644
2,8669	{ 2,8675	15	{ 333		1,8069		820
	2,8675		511	1,7564	{ 1,7560	25	{ 660
2,6360	2,6340	40	440		1,7560		822
2,5190	2,5186	15	531	1,7202	{ 1,7205	15	{ 555
2,4839	2,4833	60	442		1,7205		751
2,3563	2,3559	<5	620	1,7085	1,7092	<5	662
2,2694	2,2722	<5	533	1,6647	1,6659	<5	840
2,2469	2,2463	20	622	1,6353	{ 1,6355	10	{ 753
2,1512	2,1506	10	444		1,6355		911
				1,6257	1,6257	20	842
				1,5867	1,5884	<5	664

TABLEAU III

CHAPITRE III

ETUDE THERMOCHIMIQUE
ET CRISTALLOCHIMIQUE DES
ORTHOTHIOGERMANATES ALCALINOTERREUX

Le composé le plus stable du point de vue thermique, rencontré dans l'étude du système BaS - GeS_2 est, comme nous venons de le voir l'orthothiogermanate Ba_2GeS_4 . Il nous a semblé intéressant d'entreprendre une étude comparative des orthothiogermanates alcalino-terreux M_2GeS_4 où $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$. Nous préciserons tout d'abord les conditions de préparation des sels de strontium et de calcium. Ensuite nous envisagerons leur étude radiocristallographique. Nous étudierons le comportement thermochimique des trois composés sous atmosphère inerte, sous atmosphère d'oxygène sec et de vapeur d'eau afin de déterminer la nature des oxogermanates auxquels ils devraient conduire .

1/ Préparation

Les réactions des mélanges GeS_2 - MS sont conduites, ici aussi, en tubes de silice scellés sous vide. Pour obtenir les orthothiogermanates, les conditions opératoires suivantes $700^\circ\text{C} - 48 \text{ h}$ sont utilisées. Comme le montrent les figures 7 et 8, il y a bien ici aussi apparition d'une nouvelle phase M_2GeS_4 , dans les systèmes GeS_2 - MS avec $\text{M} = \text{Sr}$ et Ca .

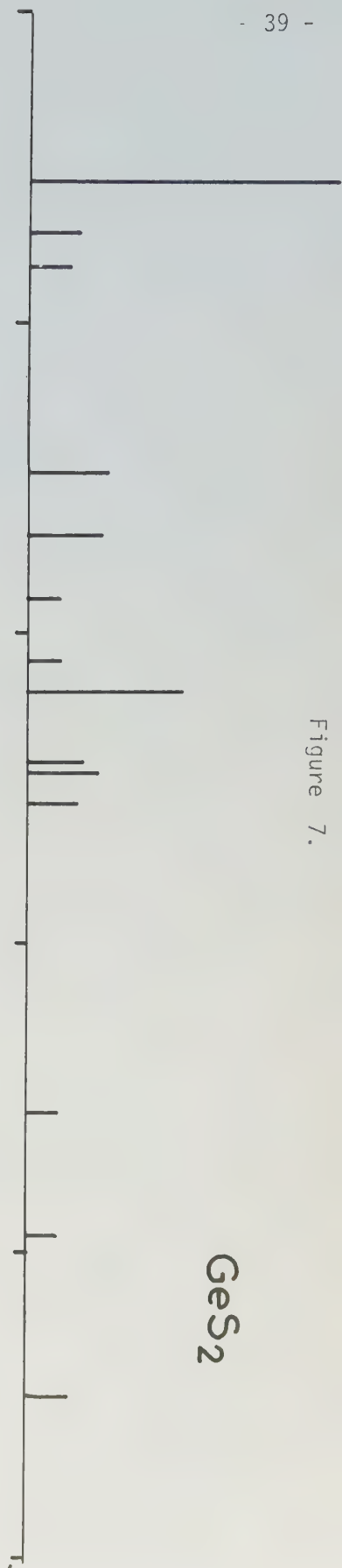
2/ Données cristallographiques

a) Etude de l'orthothiogermanate de strontium Sr_2GeS_4

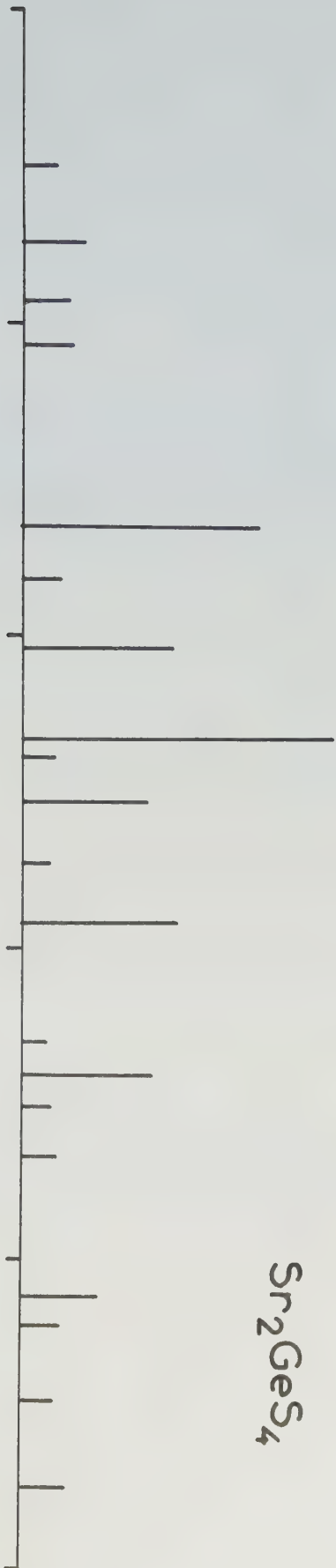
Dans ce cas, si nous portons le mélange réactionnel à 1000°C et si le traitement thermique se termine par un refroidissement lent,

Figure 7.

GeS_2



Sr_2GeS_4



SrS

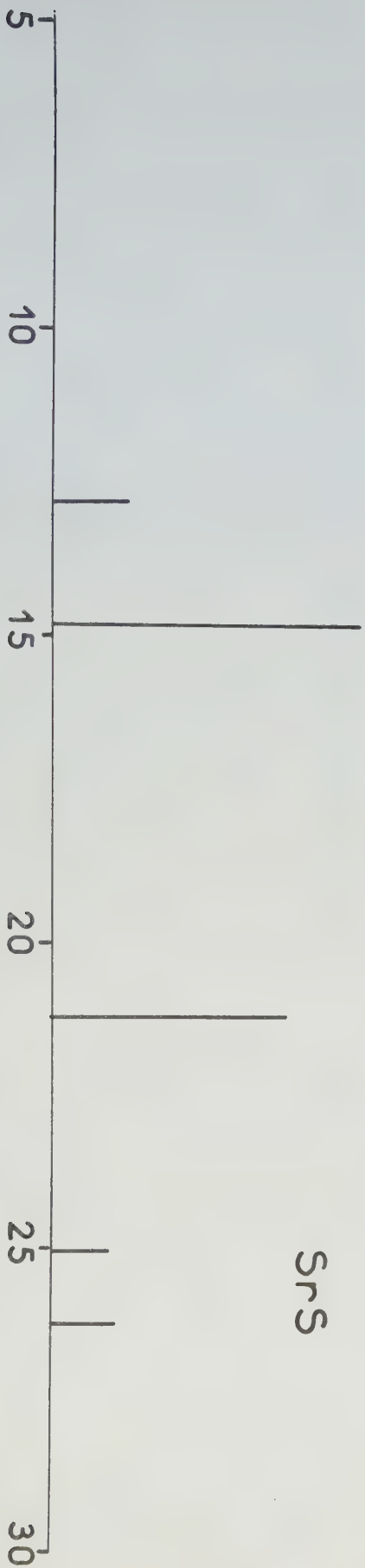
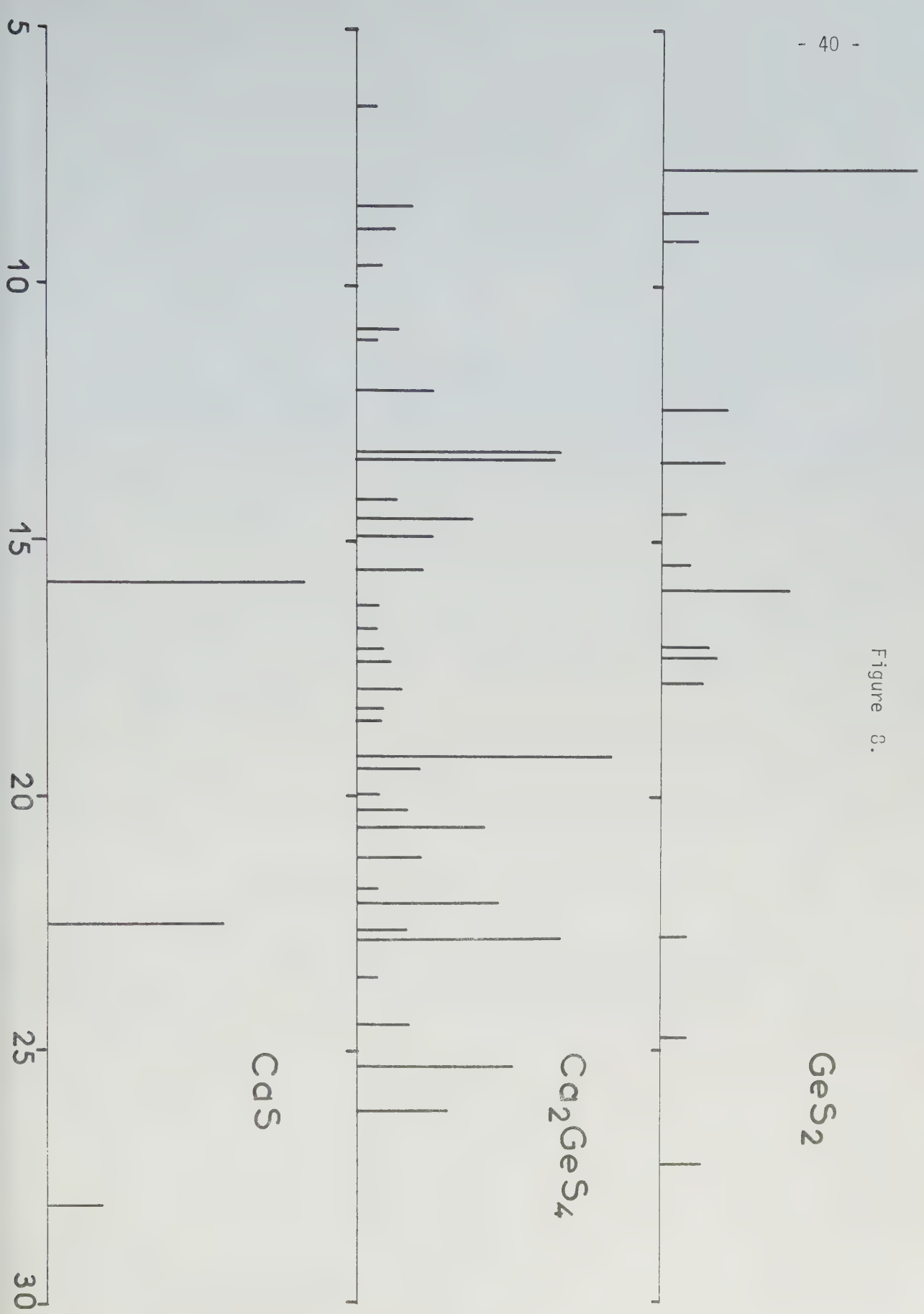


Figure 8.



nous obtenons des monocristaux. Ceux-ci se présentent sous forme de parallélépipèdes à base parallélogramme, de couleur jaunâtre. Ce composé est hygroscopique. Toutes nos manipulations seront donc effectuées en boîte sèche lors du montage du cristal dans un tube de Lindemann (diamètre 0,3 mm).

L'étude cristallographique a été conduite à l'aide d'une chambre Weissenberg, fonctionnant en équi-inclinaison.

Par la méthode du cristal oscillant, nous trouvons une valeur approchée du paramètre b :

$$b = 6,76 \text{ \AA}$$

L'examen des strates 0,1,2, des clichés de Weissenberg montre que la symétrie est monoclinique. Les paramètres réciproques ont pour valeur :

$$a^* = 0,188$$

$$c^* = 0,231$$

$$\beta^* = 72^\circ$$

Pour les paramètres directs, donnés par la relation :

$$P_{\text{direct}} = \frac{\lambda}{P_{\text{réciproque}} \sin \beta^*} \quad \text{nous obtenons}$$

$$a = 8,20 \text{ \AA}$$

$$c = 6,65 \text{ \AA}$$

$$\beta = 108^\circ$$

Les conditions d'existence relevées sur les différentes strates sont :

h k l aucune condition

0 k l " "

h 0 0 " "

0 0 l " "

Pour savoir s'il n'y a pas d'extinction systématique suivant l'axe b, nous avons pris un cliché à la chambre de précession de BUERGER, suivant cet axe qui est l'axe d'allongement du cristal.

Les conditions d'existence pour les taches 0 k 0 sont :

$$0\ k\ 0 \quad k = 2n$$

Les seuls groupes spatiaux compatibles avec ces conditions sont donc :

$$C_2^2, P_{21}; C_{2h}^2, P_{21/m}$$

Comme précédemment nous procédons à l'affinement des paramètres à partir des données des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ce qui nous donne l'ensemble des résultats suivants :

$$a = 8,231 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$b = 6,729 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

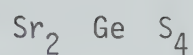
$$c = 6,672 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$\beta = 108,22 \pm 0,08^\circ$$

La détermination expérimentale de la masse spécifique impose 2 motifs par maille.

$$d_{\text{exp.}}^{20} = 3,51 \text{ g/cm}^3 \quad Z = 2 \quad d_{\text{cal.}}^{20} = 3,56 \text{ g/cm}^3$$

Dans le tableau IV sont rassemblées les données cristallographiques pour ce composé.



d_m	d_{cal}	hkl	I/I ₀	d_m	d_{cal}	hkl	I/I ₀
7,8099	7,8183	100	<10	2,6945	2,6952	211	100
5,9011	5,9093	$\bar{1}01$	15	2,6496	2,6516	121	15
5,0980	5,1001	110	30	2,5501	{ 2,5529	{ $\bar{2}21$	45
4,6091	4,6134	011	15		2,5500	220	
4,4401	4,4402	$\bar{1}11$	<10	2,4174	2,4175	$\bar{3}02$	<10
3,3831	{ 3,3868	{ $\bar{2}11$	50	2,3063	2,3067	022	50
	3,3802	210		2,1542	{ 2,1560	{ 130	<10
3,3631	3,3645	020	80		2,1540	202	
3,1661	3,1687	002	15	2,1128	{ 2,1144	{ 031	<10
3,0888	3,0905	120	<10		2,1125	003	
2,9721	{ 2,9775	{ $\bar{1}12$	30	2,0579	{ 2,0589	{ $\bar{2}13$	45
	2,9717	021			2,0577	$\bar{4}01$	
2,9548	2,9546	$\bar{2}02$	50	2,0136	2,0155	013	10
2,9415	2,9414	201	35	1,9441	1,9455	230	10
2,8660	2,8668	012	<10	1,7845	1,7836	231	30
2,7024	2,7053	$\bar{2}12$	100	1,7552	1,7554	$\bar{4}21$	15

TABLEAU IV

b) Etude de l'orthothiogermanate de calcium Ca_2GeS_4

Notre étude a été menée dans ce cas à l'aide des seules données des diagrammes de diffraction sur poudre. Nous utilisons les programmes de recherche des paramètres et d'affinement déjà décrits. Le programme de recherche des paramètres dans le système orthorhombique nous fournit les résultats suivants :

Ca_2GeS_4	$N_{\text{exp.}} = 29$	$n_{\text{cal.}} = 25$	$\Delta \theta = 3/100$
$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
<u>12,622</u>	<u>8,174</u>	<u>6,804</u>	<u>702</u>
16,886	16,348	6,804	1878
14,715	16,348	6,804	1637
16,478	16,348	6,804	1833
<u>6,311</u>	<u>13,608</u>	<u>8,174</u>	<u>702</u>
12,622	13,608	8,174	1404
14,715	13,608	8,174	1637

Si nous retenons les solutions de faibles volumes, nous voyons qu'il y a deux solutions de volume identique ($702 \text{\AA}^3$)

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \left\{ \begin{array}{l} a = 12,622 \text{\AA} \\ b = 8,174 \text{\AA} \\ c = 6,804 \text{\AA} \end{array} \right. & \quad (2) \quad \left\{ \begin{array}{l} a = 6,311 \text{\AA} \\ b = 13,608 \text{\AA} \\ c = 8,174 \text{\AA} \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Après affinement des paramètres et indexation complète du spectre, l'indétermination se trouve levée et nous ne retenons que la solution (2). Les paramètres sont alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 13,607 \pm 0,003 \text{\AA} \\ b = 8,184 \pm 0,006 \text{\AA} \\ c = 6,300 \pm 0,006 \text{\AA} \end{array} \right.$$

L'étude des conditions d'existence des différents plans de diffraction conduit à :

$h \ k \ l$ aucune condition

$0 \ k \ l$ $k+l = 2n$

$h \ 0 \ l$ aucune condition

$h \ k \ 0$ $h = 2n$

$h \ 0 \ 0$ $h = 2n$

Conditions compatibles avec les seuls groupes d'espace suivants :

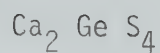
$D_{2h}^{16} - Pnma$; $C_{2v}^9 - Pna2_1$

Nous avons un bon accord entre les masses volumiques calculées et mesurées en prenant 4 motifs par maille.

$d_{exp}^{20} = 2,58 \text{ g/cm}^3$ $Z = 4$ $d_{cal.}^{20} = 2,66 \text{ g/cm}^3$

Dans le tableau V sont rassemblées les distances réticulaires calculées et mesurées, les intensités relatives et les indexations des différents plans de diffraction.

Dans la série des orthothiogermanates alcalinoterreux si Ba_2GeS_4 et Ca_2GeS_4 cristallisent tous deux dans le système orthorhombique avec le même groupe d'espace et $Z = 4$, l'orthothiogermanate de strontium contrairement à ce que l'on pouvait attendre, cristallise dans le système monoclinique avec deux motifs par maille. Pour pousser plus à fond la comparaison structurale, il faut connaître avec précision la structure de chacun de ces composés. Nous l'étudierons dans un prochain chapitre.



d_m	d_{cal}	hkl	I/I ₀	d_m	d_{cal}	hkl	I/I ₀
6,8041	6,8035	200	10	1,9852	1,9836	620	70
5,2294	5,2318	210	60	1,9592	1,9593	240	10
4,9953	4,9922	011	15	1,9473	1,9488	213	10
4,6234	4,6226	201	10	1,8566	{ 1,8574	{ 701	15
4,0956	4,0920	020	25		1,8560	313	
4,0295	4,0249	211	10	1,8017	1,8016	223	50
3,6835	3,6809	301	35	1,7872	{ 1,7883	{ 341	30
3,3581	3,3570	311	85		1,7869	403	
3,3285	3,3275	121	100	1,7452	1,7458	413	20
3,1442	3,1412	410	10	1,6896	1,6891	441	10
3,0659	3,0688	102	50	1,6822	1,6808	631	10
	3,0640	221		1,6647	{ 1,6653	{ 810	10
2,9955	2,9933	401	30		1,6641	033	
2,8732	2,8735	112	30	1,6439	1,6436	532	10
2,6165	2,6159	420	10	1,5922	1,5914	250	10
2,5872	2,5873	302	10	1,5818	1,5829	541	15
2,4966	2,4961	022	15	1,5749	{ 1,5750	{ 004	10
2,4556	2,4551	122	10		1,5736	151	
2,3913	2,3894	511	10	1,5405	{ 1,5408	{ 603	20
2,3445	2,3434	222	100		1,5403	523	
2,3120	2,3113	402	20	1,5335	{ 1,5344	{ 204	20
2,2243	2,2243	412	15		1,5337	721	
2,1892	2,1868	322	55	1,5253	{ 1,5257	{ 632	10
2,1299	2,1292	430	15		1,5240	821	
2,0473	2,0460	040	55	1,5144	1,5142	613	10
2,0110	2,0118	113	15				

TABLEAU V

c) Etude des orthogermanates alcalinoterreux M_2GeO_4

A la vue des données fragmentaires trouvées dans la bibliographie (21) (28) sur les orthogermanates alcalinoterreux, nous avons envisagé de préparer ces derniers, par réaction dans l'état solide entre les carbonates correspondants et le dioxyde de germanium.

La réaction est la suivante :



Nous utilisons les conditions expérimentales suivantes :

- mélange porté à 1000 °C sous courant d'oxygène pendant 24 heures (29)
- mélange porté à 1300 °C sous vide pendant 6 à 8 heures (21)

Nous avons affiné les paramètres à partir des données des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. Nous arrivons aux résultats suivants :

$$\begin{array}{l} - Ba_2GeO_4 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a = 7,573 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b = 5,990 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ c = 10,429 \pm 0,006 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} - Sr_2GeO_4 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a = 7,158 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b = 5,855 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c = 9,918 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} - Ca_2GeO_4 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a = 11,414 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b = 6,800 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c = 5,241 \pm 0,002 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Ces trois orthogermanates cristallisent dans le système orthorhombique, groupes spatiaux D_{2h}^{16} - Pnma; C_{2v}^9 - Pna₂₁ avec 4 motifs par maille.

Les tableaux VI, VII et VIII regroupent les données cristallographiques relatives à chacun d'eux.

Nous voyons donc que l'analogie structurale que semblent présenter les orthogermanates alcalino-terreux, ne se retrouve pas dans la série des orthothiogermanates correspondants.

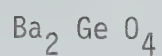
Tous les résultats cristallographiques relatifs à tous les composés que nous venons d'étudier sont rassemblés dans le tableau IX.

3/ Stabilité thermique des orthothiogermanates M_2GeS_4 Action de l'oxygène sec et de la vapeur d'eau

Il est à signaler tout d'abord que le sel de baryum est insensible à la vapeur d'eau atmosphérique. Par contre les orthothiogermanates de strontium et de calcium sont hydrolysés à l'air avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

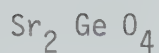
Les études du comportement thermique de ces phases cristallines sous courant d'azote R, sous courant d'oxygène sec et sous courant de vapeur d'eau sont conduites par analyse thermogravimétrique. Nous travaillons généralement sur une quantité de produit équivalente à la millimole à l'état de poudre de granulométrie bien définie, avec une loi de chauffe de 20°C/h et de 10°C/h et un débit gazeux de 150 cm³/mn.

Les nacelles utilisées sont soit des nacelles en silice, soit des nacelles en or.



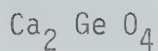
d_m	d_{cal}	hkl	I/I ₀	d_m	d_{cal}	hkl	I/I ₀
3,5587	3,5591	201	10	2,0429	2,0425	303	<10
3,4900	3,4902	112	45	2,0212	2,0213	214	<10
3,1995	3,2006	210	25	2,0093	2,0107	105	15
3,1551	3,1591	103	20	1,9680	1,9696	015	10
3,0618	3,0638	202	100		1,9554	024	
	3,0598	211		1,9449	1,9463	223	15
3,0054	3,0065	013	95	1,8974	1,8984	131	10
2,9916	2,9950	020	90		1,8979	321	
2,7264	2,7277	212	15	1,8063	1,8052	410	10
2,6047	2,6070	004	10	1,7800	1,7796	402	10
2,5600	2,5607	203	25	1,7781	1,7788	411	<10
2,4543	2,4566	122	35	1,7646	1,7662	230	<10
	2,4535	301		1,7390	1,7380	006	20
2,2939	2,2916	221	10	1,7353	1,7357	314	25
2,2794	2,2796	114	10	1,7298	1,7314	033	25
2,2727	2,2721	302	10	1,6686	1,6694	125	15
	2,2704	311		1,6636	1,6626	403	10
2,1720	2,1735	123	10	1,6289	1,6303	116	<10
2,1415	2,1417	222	25				

TABLEAU VI



d_m	d_{cal}	hkl	I/I ₀	d_m	d_{cal}	hkl	I/I ₀
4,9620	4,9590	002	10	2,1512	2,1501	302	10
4,1219	4,1220	111	<10	2,0951	2,0957	123	25
4,0770	4,0763	102	<10	2,0615	2,0610	222	60
3,5784	3,5790	200	<10	2,0376	2,0382	204	15
3,3457	3,3454	112	50	1,9117	1,9116	105	15
3,0557	3,0537	210	65	1,8782	1,8787	015	10
3,0014	3,0014	103	30	1,8688	1,8691	223	35
2,9265	2,9275	020	85	1,8178	1,8182	321	10
2,9190	2,9185	211	100		1,8172	115	
2,9042	2,9021	202	25	1,7885	1,7895	400	10
2,8804	2,8788	013	95	1,7596	1,7603	132	10
2,6695	2,6709	113	<10	1,7341	1,7350	205	15
2,5989	2,6002	212	15	1,7136	1,7135	230	15
2,5210	2,5210	022	10	1,7107	1,7114	410	15
2,4819	2,4795	004	<10	1,6891	1,6885	231	25
2,4287	2,4285	203	45	1,6833	1,6864	411	20
2,3767	2,3778	122	<10		1,6832	402	
2,3433	2,3429	104	<10	1,6811	1,6807	033	30
2,3189	2,3198	301	25	1,6493	1,6496	314	25
2,2424	2,2432	213	<10	1,6168	1,6177	412	10
2,2087	2,2091	221	10	1,6008	1,6006	125	10
2,1760	2,1752	114	25	1,5729	1,5737	403	10
2,1562	2,1567	311	15	1,5522	1,5529	116	10

TABLEAU VII



d_m	d_{cal}	hkl	I/I ₀	d_m	d_{cal}	hkl	I/I ₀
5,7045	5,7070	200	10	2,0914	2,0929	501	<10
4,6712	4,7629	101	<10	2,0750	2,0756	022	<10
4,3708	4,3715	210	50	2,0411	2,0421	122	<10
4,1485	4,1511	011	15	1,9993	2,0003	511	<10
3,8601	3,8602	201	10	1,9496	1,9506	222	25
3,3984	3,4000	020	20	1,9285	1,9301	402	<10
3,3581	3,3570	211	<10	1,8559	1,8568	412	10
3,0784	3,0789	301	40	1,8308	1,8320	610	10
2,9190	2,9209	220	<10	1,8246	1,8254	331	25
2,8029	2,8048	311	95	1,7736	1,7749	430	<10
2,7675	2,7673	121	100	1,7007	1,7000	040	25
2,6270	2,6312	410	15	1,6776	1,6785	422	<10
	2,6205	002		1,6675	1,6687	512	<10
2,5530	2,5541	102	<10	1,6586	1,6601	620	20
2,5047	2,5061	401	<10	1,6406	1,6419	232	<10
2,3913	2,3910	112	20	1,5872	1,5876	303	<10
2,1841	2,1857	420	<10	1,5555	1,5558	241	15
2,1581	2,1581	302	<10	1,5456	1,5461	313	10
2,1053	2,1066	230	<10				

TABLEAU VIII

TABLEAU IX

Composés	Systèmes	Groupes d'espace	$V(\text{\AA}^3)$	Z	Paramètres ($\text{\AA}$)
Ba ₂ Ge S ₄	orthorhombique	Pnma - Pna2 ₁	753,6	4	a = 8,959 b = 6,885 c = 12,218
Sr ₂ Ge S ₄	monoclinique	P ₂ ₁ - P ₂ ₁ /m	351,0	2	a = 8,231 b = 6,729 c = 6,672 β = 108,22°
Ca ₂ Ge S ₄	orthorhombique	Pnma - Pna2 ₁	701,6	4	a = 13,607 b = 8,184 c = 6,300
Ba ₂ Ge O ₄	littérature (21) ce travail ortho.	Pnma - Pna2 ₁	470,6 473,1	4	a = 7,74 b = 5,88 c = 10,33 a = 7,573 b = 5,990 c = 10,428
Sr ₂ Ge O ₄	littérature (21) ortho. ce travail	Pnma - Pna2 ₁	418,8 415,7	4	a = 7,42 b = 5,73 c = 9,85 a = 7,158 b = 5,855 c = 9,918
Ca ₂ Ge O ₄	littérature (28) ortho. ce travail	Pnma - Pna2 ₁	408,5 408,2 406,8	4	a = 6,88 b = 5,14 c = 11,55 (21) a = 6,82 b = 5,25 c = 11,40 (28) a = 11,414 b = 6,800 c = 5,241
Ba Ge S ₃	orthorhombique	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	531,3	4	a = 5,278 b = 6,711 c = 13,820
Ba Ge ₂ S ₅	cubique	F ₄ ₁ 32	3307,4	16	a = 14,899
Ba Ge O ₃ (29)	orthorhombique	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	331,9	4	a = 4,58 b = 5,68 c = 12,76
Ba Ge ₂ O ₅	aucune donnée structurale				

La variation pondérale, l'analyse radiocristallographique (21) (31) et infra-rouge (27) (32) permettent d'identifier les produits formés.

a) Stabilité thermique sous azote R

Pour le processus de dégradation thermique sous azote R nous pouvons envisager les réactions suivantes :

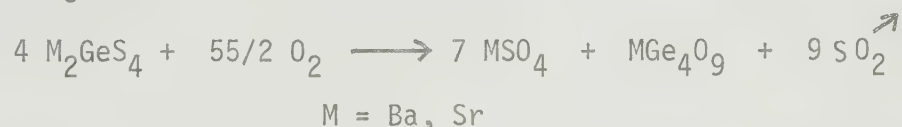


La température de début de décomposition décroît quand on passe de l'orthothiogermanate de baryum à celui de calcium. Les valeurs respectives étant 750°C pour Ba₂GeS₄ (fig.9,courbe I), 700°C pour Sr₂GeS₄ (fig.9,courbe II) et 670°C pour Ca₂GeS₄ (fig.9, courbe III).

b) Action de l'oxygène sec

A l'oxydation les orthothiogermanates de baryum et de strontium ont un comportement analogue. Par contre comme le montre la fig.10 (thermogramme III) l'orthothiogermanate de calcium a un comportement différent.

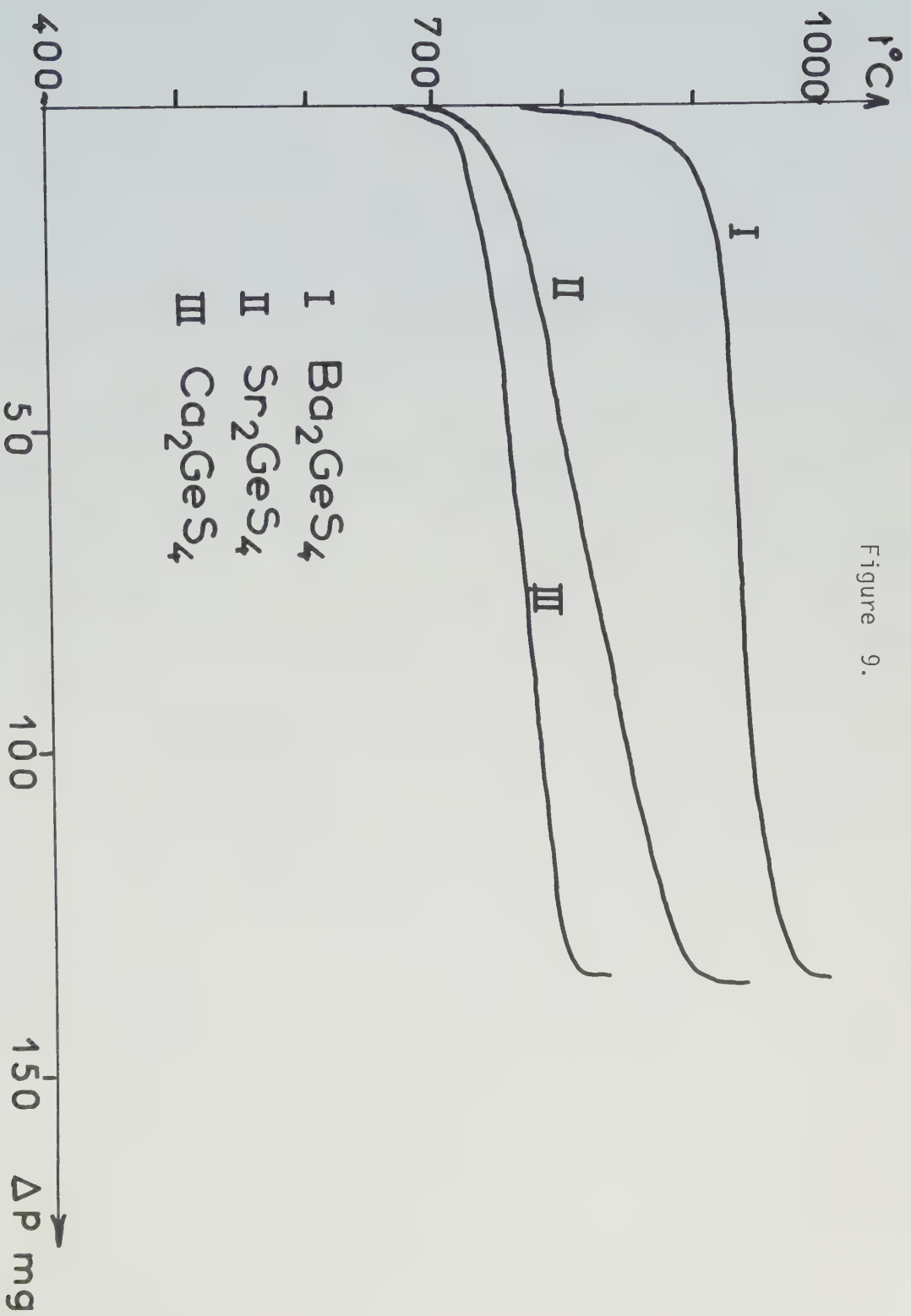
En effet, si pour les deux premiers nous pouvons envisager le processus global suivant :



Pour l'orthothiogermanate de calcium nous devons retenir, pour décrire l'ensemble de la réaction, l'équation globale suivante :



Figure 9.



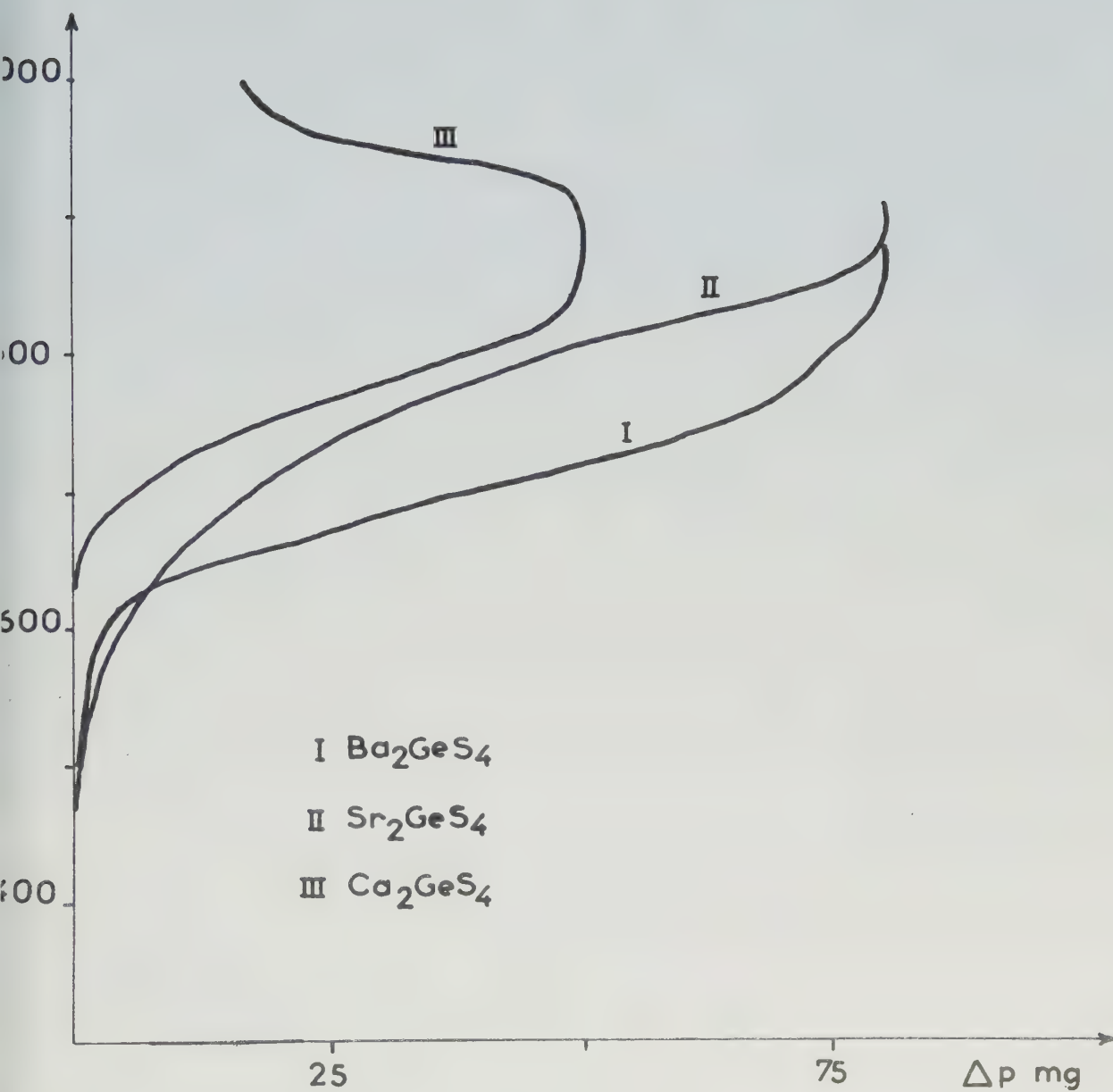


Figure 10.

Le palier vertical (thermogramme III, fig.10) dans la courbe d'oxydation de Ca_2GeS_4 semble caractériser un composé intermédiaire. Si nous opérons dans des conditions isothermes pour des températures très légèrement inférieures à celles du palier, les spectres de rayons X du solide obtenu sont analogues à ceux des produits formés en fin d'oxydation, c'est-à-dire caractéristiques du mélange $\text{CaSO}_4 + \text{CaGeO}_3$. Les spectres infra-rouge sont eux-aussi caractéristiques d'un tel mélange.

Tous les essais que nous avons tentés, ne nous ont pas permis de préciser cette étape intermédiaire.

c) Action de la vapeur d'eau

Le courant de vapeur d'eau, est obtenu, par barbotage d'azote R dans de l'eau légèrement acidifiée à la température du laboratoire (20°C).

Dans ce cas, nous constatons pour les trois orthothiogermanates un comportement identique, il y a passage de l'orthogermanate correspondant suivant l'équation :



Par ces résultats, nous sommes en complet désaccord avec RUYEN, WILHELM et KREHER (11). Ces derniers signalent l'existence des orthothiogermanates M_2GeS_4 et proposent comme réaction avec l'oxygène le passage à l'orthogermanate M_2GeO_4 . Comme nous venons de le voir, les processus en atmosphère d'oxygène sec, diffèrent des

composés du baryum et du strontium à celui du calcium et par ailleurs c'est seulement par action de la vapeur d'eau que se fait pour ces trois composés le passage à l'orthogermanate.

Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les résultats observés lors de cette étude. Nous indiquons les produits obtenus et les températures de début de réaction (entre parenthèses).

atmosphère	Ba_2GeS_4	Sr_2GeS_4	Ca_2GeS_4
Azote	BaS (750°C)	SrS (700°C)	CaS (670°C)
Oxygène sec	$\text{BaSO}_4 + \text{BaGe}_4\text{O}_9$ (500°C)	$\text{SrSO}_4 + \text{SrGe}_4\text{O}_9$ (500°C)	$\text{CaSO}_4 + \text{CaGeO}_3$ (650°C)
vapeur d'eau	Ba_2GeO_4 (650°C)	Sr_2GeO_4 (650°C)	Ca_2GeO_4 (700°C)

Il est donc important de noter que dans les réactions à hautes températures des orthothiogermanates soit avec l'oxygène, soit avec la vapeur d'eau, les processus de dégradation sont différents. L'oxygène conduit à une réaction de dégradation avec condensation puisque nous obtenons les structures cycliques de type bënitoïte avec les oxogermanates MGe_4O_9 pour Ba et Sr (33) et linéaire de type β - wollastonite pour CaGeO_3 (34). La vapeur d'eau conduit également à une réaction de dégradation mais sans réaction de condensation puisque pour les trois composés seules sont formées les phases orthogermanates.

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE

DES

ORTHOTHIOGERMANATES ALCALINOTERREUX

Notre étude préliminaire nous a montré que si Ba_2GeS_4 et Ca_2GeS_4 cristallisent dans le système orthorhombique il n'en est pas de même pour Sr_2GeS_4 . Il nous a donc paru important d'approfondir la structure détaillée de ces trois combinaisons pour essayer de comprendre l'évolution structurale qui se manifeste avec le changement de cation.

Les orthothiogermanates alcalinoterreux ont pour formule générale A_2BX_4 . Peut-on à partir de cette formule générale prévoir le type de structure ?

D'après H. STRUNZ et P. JACOB (21) les orthogermanates Ca_2GeO_4 , Sr_2GeO_4 et Ba_2GeO_4 seraient de structure olivine, A. DURIF (28) indique aussi pour Ca_2GeO_4 ce type de structure; mais aucune étude détaillée ne vient étayer cette hypothèse.

Pour H. O'DANIEL et L. TSCHESCHWILLI (35) les orthosilicates de baryum et de strontium Ba_2SiO_4 et Sr_2SiO_4 auraient par contre la structure sulfate de potassium forme basse température $\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$. La structure de Ba_2SiO_4 a été élucidée plus récemment par H. UCHIKAWA et K. TSUKIYAMA (36) elle correspond bien à ce type structural.

En 1964 G. GATTOW (37) propose une " systématique " dans la prévision des structures pour les composés A_2BX_4 ($X = \text{O}$) en fonction de r_A et r_B .

Les différents types de structure possibles sont schématisés sur la figure (11).

Ce sont : type Li_2SO_4
 Monoclinique $Z = 4$ $r_B = 0,34 \text{ \AA}$

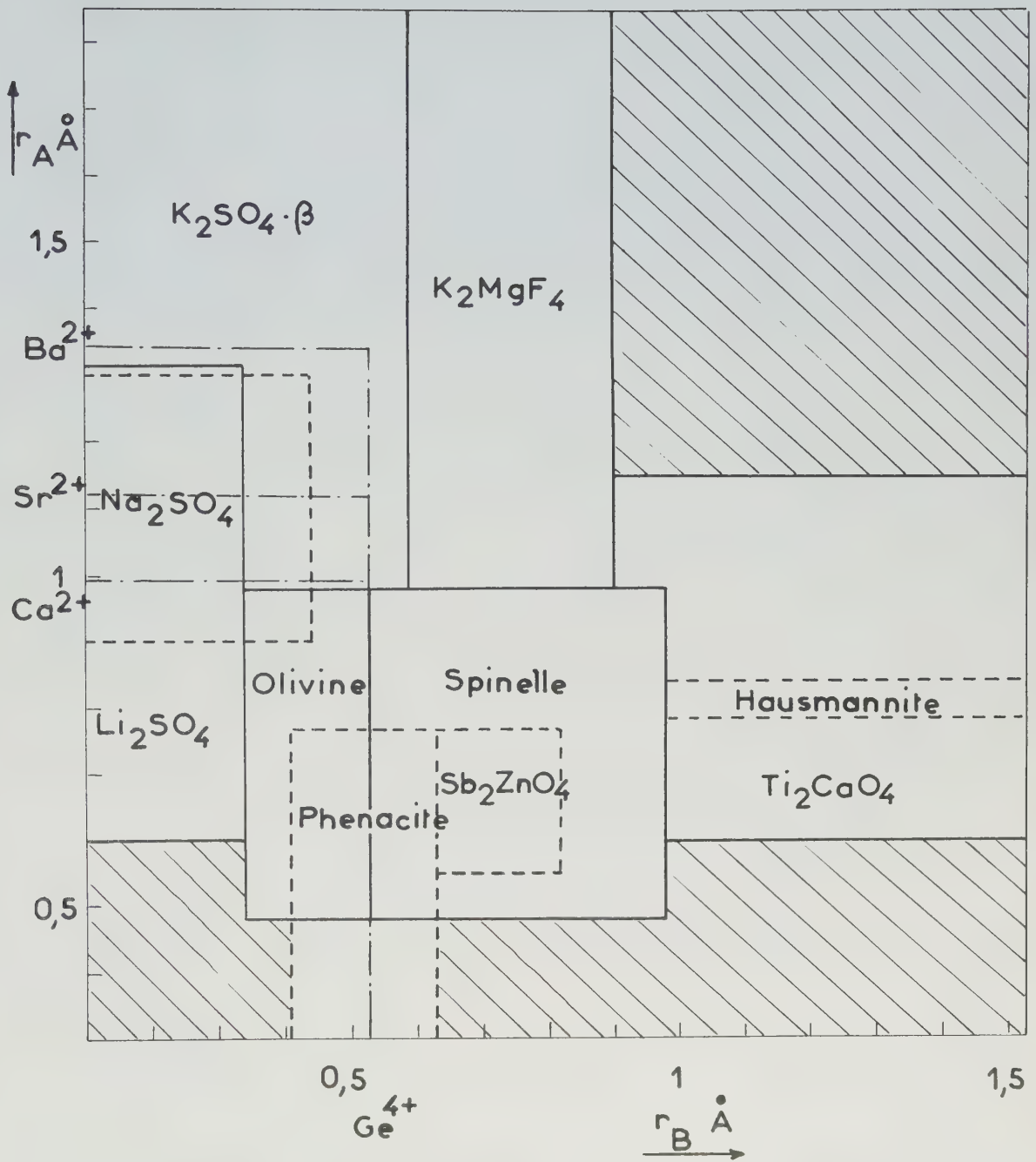


Figure 11.

- <u>type Na₂ SO₄</u>		$0,90 < r_A < 1,30 \text{ \AA}$
orthorhombique	Z = 8	$r_B < 0,44 \text{ \AA}$
- <u>type K₂ SO₄^β</u>		$0,97 < r_A < 1,85 \text{ \AA}$
orthorhombique	Z = 4	$r_B < 0,60 \text{ \AA}$
- <u>type phenacite</u>		$r_A < 0,77 \text{ \AA}$
hexagonal	Z = 18	$0,41 < r_B < 0,63 \text{ \AA}$
- <u>type olivine</u>		$0,48 < r_A < 0,98 \text{ \AA}$
orthorhombique	Z = 4	$0,33 < r_B < 0,53 \text{ \AA}$
- <u>type spinelle</u>		$0,48 < r_A < 0,97 \text{ \AA}$
cubique	Z = 8	$0,53 < r_B < 0,98 \text{ \AA}$
- <u>type Hausmannite</u>		$r_A \approx 0,81 \text{ \AA}$
quadratique déformation		
structure spinelle		$0,98 < r_B < 1,50 \text{ \AA}$
- <u>Type Sb₂ZnO₄</u>		$0,55 < r_A < 0,77 \text{ \AA}$
quadratique	Z = 4	$0,63 < r_B < 0,82 \text{ \AA}$
- <u>type K₂MgF₄</u>		$0,98 < r_A < 1,85 \text{ \AA}$
quadratique	Z = 2	$0,59 < r_B < 0,90 \text{ \AA}$
- <u>type Ti₂CaO₄</u>		$0,60 < r_A < 0,78 \text{ \AA}$
orthorhombique	Z = 4	$0,98 < r_B < 1,50 \text{ \AA}$

Si nous portons dans ce tableau les rayons ioniques de Ge⁴⁺ (0,53 Å) (r_B) et les rayons ioniques des cations alcalinoterreux

$\text{Ba}^{2+}(1,34 \text{ \AA})$, $\text{Sr}^{2+}(1,12 \text{ \AA})$, $\text{Ca}^{2+}(0,99 \text{ \AA})$ (r_A), (tous les rayons ioniques sont donnés d'après ARHENS (38)), les structures possibles pour Ba_2GeS_4 et Sr_2GeS_4 seraient de type $\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$, celle de Ca_2GeS_4 serait soit de type olivine, soit de type $\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$. Cependant les règles édictées par GATTOW présentent des exceptions. Nous en constatons une ici pour Sr_2GeS_4 . L'orthothiogermanate de strontium ayant une symétrie monoclinique ne peut avoir la structure $\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$. Par contre nous pouvons espérer pour Ba_2GeS_4 une structure de type $\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$ et pour Ca_2GeS_4 une structure de type olivine ou $\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$.

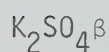
1/ Etude de l'orthothiogermanate de baryum Ba_2GeS_4

Comme nous l'avons vu dans l'étude radiocristallographique précédente, il nous a été impossible d'obtenir des monocristaux de ce composé. Nous avons donc abordé l'étude structurale à partir des seules données des diagrammes de diffraction sur poudre.

Pour aborder une telle étude, il faut avoir une connaissance approximative des positions atomiques des différents atomes dans la maille. Nous avons donc recherché une combinaison analogue isotype de Ba_2GeS_4 de structure connue.

Si nous raisonnons par analogie avec l'orthogermanate correspondant Ba_2GeO_4 , Ba_2GeS_4 devrait avoir une structure olivine. H. STRUNZ et P. JACOB (21) prévoient ce type de structure mais sans étude structurale approfondie. Par contre l'orthosilicate de baryum Ba_2SiO_4 (36) est bien de structure $\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$, structure prévue par GATTOW(37).

Il nous a donc paru raisonnable de retenir, comme hypothèse de travail une isotypie entre $K_2SO_4^\beta$ et Ba_2GeS_4 . En effet ces deux composés cristallisent dans le même système, avec le même groupe spatial. De plus les rayons ioniques de Ba^{2+} et K^+ sont très voisins : respectivement 1,34 et 1,33 Å (38). Par ailleurs les trois paramètres correspondants de la maille de chacune des combinaisons subissent une contraction semblable.



$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{7,485}{8,959} = 0,835 ; \quad \frac{b_1}{b_2} = \frac{5,726}{6,885} = 0,832 ; \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{10,067}{12,218} = 0,825$$



Pour entreprendre une étude structurale détaillée de ce composé, nous choisirons donc comme positions atomiques des atomes de Ge, S, Ba dans la maille de Ba_2GeS_4 , celles présentées respectivement par les atomes de S, O, K dans la maille de $K_2SO_4^\beta$.

Ainsi à partir de la mesure des intensités des raies de diffraction sur poudre de Ba_2GeS_4 et des positions atomiques données par M. GAULTIER et G. PANNETIER (39) pour $K_2SO_4^\beta$, nous avons affiné la structure de Ba_2GeS_4 , pour le groupe spatial D_{2h}^{16} - Pnma, éliminant ainsi le deuxième groupe possible C_{2v}^9 - Pna2₁. L'affinement de la structure est effectué à l'aide d'un programme mis au point en collaboration avec A. NORBERT. Ce programme écrit en langage FORTRAN IV, se déroule sur ordinateur IBM. 360-40. Nous travaillons sur la valeur des intensités des raies de diffraction et non sur les valeurs du facteur de structure. Les intensités étant additives, nous pouvons envisager ainsi le cas où l'intensité d'une raie de diffraction est

due à la contribution de plusieurs plans de diffraction. Le programme d'affinement permet d'envisager jusqu'à 5 plans de diffraction participant à l'intensité d'une raie. Ceci facilite la mesure des intensités quand les spectres présentent des doublets, ou plusieurs raies trop voisines pour être convenablement séparées.

L'intensité d'une raie de diffraction est donnée par la formule :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot A \cdot n \cdot LP \cdot D^2$$

- A = coefficient d'absorption (sur diffractomètre il est indépendant de θ)

- n = Facteur de multiplicité d'un plan de diffraction (40)

- LP = facteur de Lorentz polarisation (nous travaillons sur monochromateur avant à lame de quartz)

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\alpha) \sin^2 \theta \cos \theta}$$

α = angle de réflexion sur le plan $1 \bar{1} 0$ du quartz

- F_{hkl} = facteur de structure

$$|F_{hkl}|^2 = \left(\sum_r f_r^A \right)^2 + \left(\sum_r f_r^B \right)^2$$

f_r = facteur de diffusion atomique $f_r = f_r^o + \Delta f_r' + i\Delta f_r''$

les valeurs de f_r^o , $\Delta f_r'$ et $\Delta f_r''$ sont prises dans les tables internationales (41) (42).

$$D = \exp \left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$$

Nous opérons l'affinement de la structure en deux étapes.

. On affine les positions atomiques en gardant le facteur d'agitation thermique D constant et égal à 1 ($B = 0$)

. Avec les positions atomiques que l'on vient de déterminer on reprend un nouveau cycle de calcul, en affinant et les positions atomiques et le facteur de Debye. Avec B pris au départ égal à 2,5 (en fin d'affinement B = 2,19) nous arrivons à un coefficient de reliabilité

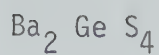
$$R_I = \frac{\sum |I_O - I_C|}{\sum I_O} = 0,094$$

Les positions atomiques trouvées sont alors

Atomes	Positions	x/a	y/b	z/c
Ba(1)	4c	0,627	0,25	0,416
Ba(2)	4c	-0,023	0,25	-0,330
Ge	4c	0,218	0,25	0,431
S (1)	4c	-0,026	0,25	0,404
S (2)	4c	0,329	0,25	0,587
S (3)	8d	0,344	-0,032	0,370

Dans le tableau X nous avons rassemblé la succession des intensités mesurées (I_O) et des intensités calculées (I_C) pour les différents angles de diffraction (θ_O) (rayonnement Cu $K\alpha_1$).

Les différentes distances et valeurs des angles ont été calculées à l'aide du programme " DISTAN " écrit par ALLAN ZALKIN, Université de Berkeley-Californie (U.S.A), modifié par LUNDGREN-LIMINGA, Upsala (Suède) et adapté par E. PHILIPPOT sur ordinateur IBM 360-40.



Θ_0	I_0	I_c	Θ_0	I_0	I_c
10,55	8,5	11,05	22,2	19,5	19,64
10,90	58	63,39	22,6	21,2	22,81
11,85	14,5	15,13	23,02	3,6	6,62
12	19,5	17,65	23,4	7,5	10,26
12,39	53	53,19	24,22	1	1,48
12,69	58	57,86	24,55	5,75	6,20
12,93	78	82,32	25,09	17,5	17,99
13,94	16	16,66	25,4	21	24,66
14,6	32	32,70	25,75	2,2	5,15
14,81	24	22,65	26,61	24,7	21,58
15,4	47	41,18	26,9	3,2	5,21
15,72	18	15,91	27,1	5,4	5,04
16,42	8	6,60	27,5	2,5	1,83
16,76	100	92,32	27,8	2	3,55
17,90	47	47,86	28,22	10,2	9,13
18,66	22	18,10	29,27	17,5	17,24
19,08	10	13,09	30,09	12,7	15,2
19,57	23	23,06	30,74	17	15,65
19,9	42	37,55	31,06	5,1	5,59
20,33	14,5	13,01	31,39	6,5	7,74
21,16	15	18,39	32,12	2,8	2,61
21,58	33	26,55			

TABLEAU X

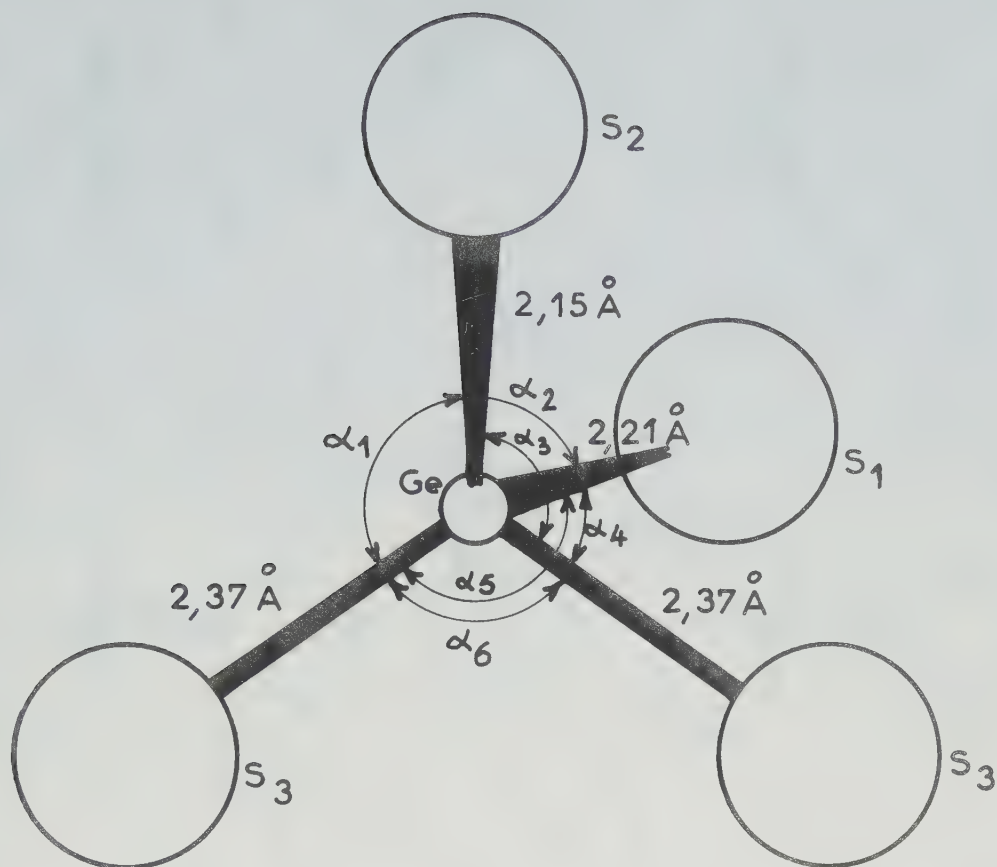
Nous obtenons les résultats suivants :

$\text{Ge}_1 - \text{S}_1$	=	2,21 Å	$2 \text{ Ba}_2 - \text{S}_3$	=	3,28 Å
$\text{Ge}_1 - \text{S}_2$	=	2,15 Å	$2 \text{ Ba}_2 - \text{S}_3$	=	3,29 Å
$2 \text{ Ge}_1 - \text{S}_3$	=	2,37 Å	$2 \text{ Ba}_2 - \text{S}_1$	=	3,58 Å
$2 \text{ Ba}_1 - \text{S}_3$	=	3,02 Å	$1 \text{ Ba}_2 - \text{S}_1$	=	3,26 Å
$2 \text{ Ba}_1 - \text{S}_3$	=	3,23 Å	$1 \text{ Ba}_2 - \text{S}_2$	=	3,26 Å
$2 \text{ Ba}_1 - \text{S}_2$	=	3,46 Å	$1 \text{ Ba}_2 - \text{S}_2$	=	3,31 Å
$1 \text{ Ba}_1 - \text{S}_2$	=	3,39 Å			
$1 \text{ Ba}_1 - \text{S}_1$	=	3,11 Å			

Nous avons schématisé le tétraèdre GeS_4 sur la figure (12). Sur cette figure sont rassemblés les différentes longueurs de liaison Ge - S et les valeurs des angles S - Ge - S. La figure (13) représente une projection de la structure sur le plan (a,c).

Conclusion

Le calcul des distances Ge - S indique que les tétraèdres GeS_4 sont fortement distordus, les longueurs de liaisons Ge - S varient de 2,15 Å à 2,37 Å. Ce résultat, comme nous le verrons par la suite est compatible avec les résultats de l'étude par spectrographie infra-rouge et Raman. Le polyèdre de coordination du baryum par les atomes de soufre est complexe. Il existe deux types d'atomes de baryum. Le premier, noté Ba_1 , possède 8 atomes de soufre proches voisins à des distances comprises entre 3,02 et 3,46 Å. Pour le deuxième (Ba_2) nous trouvons 9 atomes de soufre à des distances inférieures à 3,58 Å. Sept distances $\text{Ba}_2 - \text{S}$ sont inférieures à 3,11 Å.



$$\begin{aligned}\alpha_1 &= 93,1^\circ \\ \alpha_2 &= 126,4^\circ \\ \alpha_3 &= 95,1^\circ \\ \alpha_4 &= 115,4^\circ \\ \alpha_5 &= 115,4^\circ \\ \alpha_6 &= 109,7^\circ\end{aligned}$$

Figure 12.

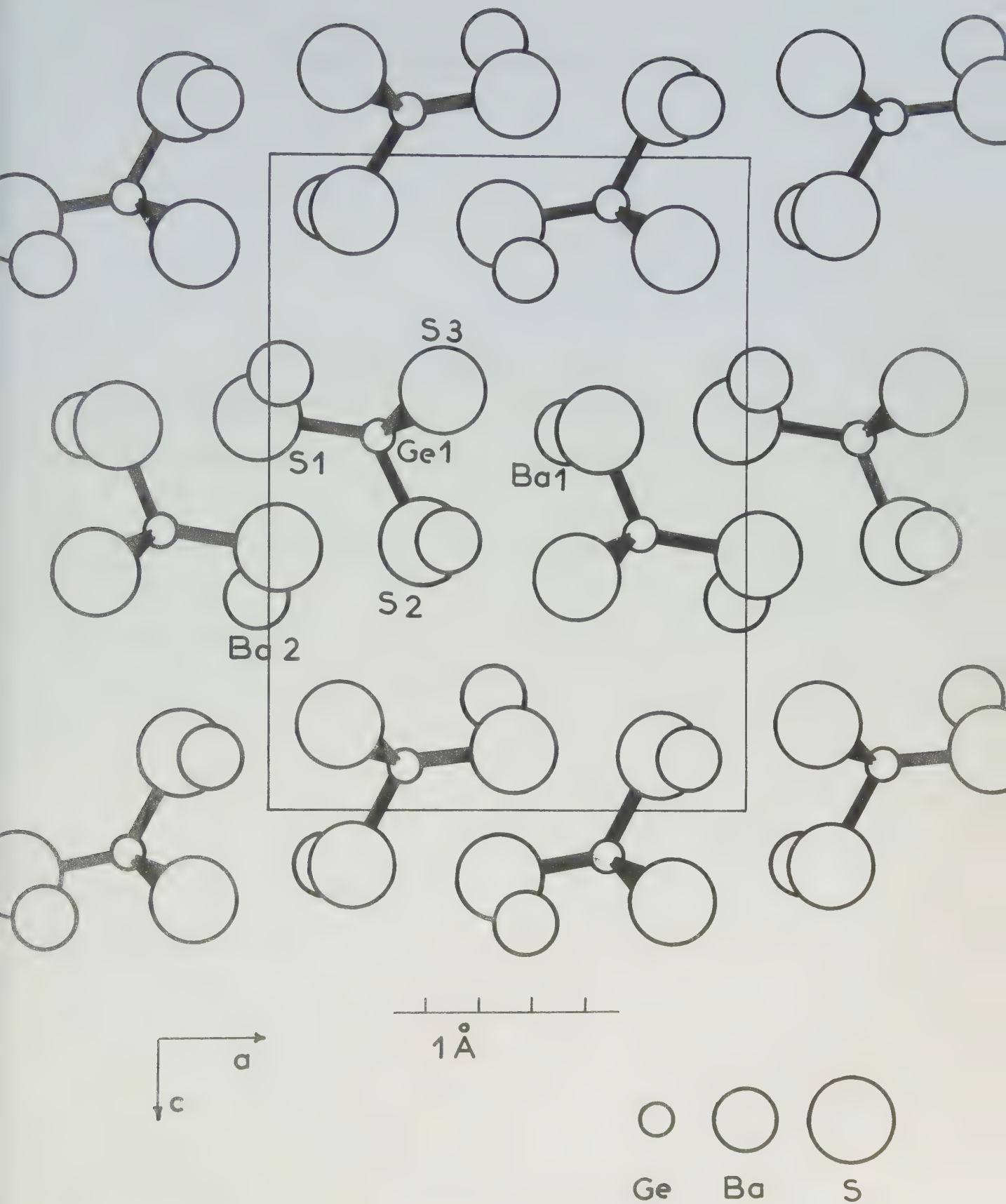
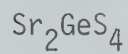


Figure 13.

Données cristallographiques relatives à Ba_2GeS_4

Dimensions de la maille	$a = 8,959 \text{ (5) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $b = 6,885 \text{ (5) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 12,218 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $V = 753,6 \overset{\circ}{\text{\AA}}^3$ $Z = 4$
Masse molaire	$M = 475,58$
Masse volumique	$D_m = 4,15 \text{ g cm}^{-3}$ $D_x = 4,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Extinctions systématiques	$0 \ k \ l \qquad k + l = 2n + 1$ $h \ k \ 0 \qquad h = 2n + 1$
Groupe d'espace	Pnma
Position équivalente	$(x, y, z); (1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z)$ $(-x, 1/2 + y, -z); (1/2 - x, -y, 1/2 + z)$ $(-x, -y, -z); (1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z)$ $(x, 1/2 - y, z); (1/2 + x, y, 1/2 - z)$
Etude faite sur poudre.	
Rayonnement $\text{Cu K}\alpha_1$	$\lambda = 1,54051 \overset{\circ}{\text{\AA}}$

2/ Etude structurale de l'orthothiogermanate de strontium



Si nous portons l'orthothiogermanate de strontium, en tube de silice scellé sous vide, à une température supérieure à celle de sa fusion et que nous le refroidissions lentement des monocristaux apparaissent. Ils se présentent sous forme de parallélépipède quelconque, de couleur jaune clair.

Pour notre étude structurale nous avons choisi un cristal de dimensions suivantes (distances entre faces $0,125 \times 0,162 \text{ mm} \times 0,333 \text{ mm}$ $v = 0,007 \text{ mm}^3$).

Nous avons enregistré, en chambre de Weissenberg, les réflexions $h 0 l$ - $h 6 l$ en utilisant la technique de films multiples. Nous travaillons en équi-inclinaison, avec le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$.

Pour chaque strate nous opérons de la façon suivante :

1° pose	durée 40 h	nombre de films égal à 3
2° pose	durée 2 h	nombre de films égal à 3

Les intensités ont été estimées visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité préparée, à partir d'une réflexion convenablement choisie (plan $2 1 2$), pour des temps d'exposition variables.

Pour constituer cette échelle nous enregistrons cette réflexion pour des temps n de plus en plus grands. Ces temps correspondent à la succession des nombres n suivants :

1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 10 - 12 - 15 - 18 - 22 - 26 - 31 - 38 - 44 - 53 - 64 - 77 - 92 - 110.

Pour les six films d'une même strate nous constatons une décroissance de l'intensité dans le rapport de 3. Ce rapport peut être légèrement inférieur pour les premières strates et supérieur pour les dernières. Les valeurs observées sur les six films sont mises à l'échelle pour chaque strate à l'aide du programme de calcul "SCALE". A chaque réflexion est attribué un poids selon la formule de CRUICKSHANK (43).

$$\omega = \frac{1}{C + \left(\frac{F - a}{b}\right)^2} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} a = 12 \\ b = 6 \\ c = 1 \end{array}$$

Analyse et affinement de la structure

Toutes les réflexions indépendantes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation à l'aide du programme "DATAP 2". Programme écrit par P. COPPENS, L. LFISEROWITZ et D. RABINOWICH revu à l'université d'Upsala par O. OLOFSSON et M. ELFSTROM et à l'Institut de Chimie Inorganique de l'Université de Gothenburg par O. LINDGREN.

Nous avons alors effectué une synthèse de PATTERSON tri-dimensionnelle par sommation de la fonction

$$P_{(uvw)} = \frac{F_{000}^2}{V} + \frac{2}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{0(hkl)}^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

L'examen des conditions d'extinction indique que les seuls groupes spatiaux possibles sont $P_{21/m}$ et P_{21} . Comme nous l'avons constaté dans l'étude structurale de Ba_2GeS_4 et comme nous le verrons dans l'étude relative à Ca_2GeS_4 , les atomes de germanium et au moins la

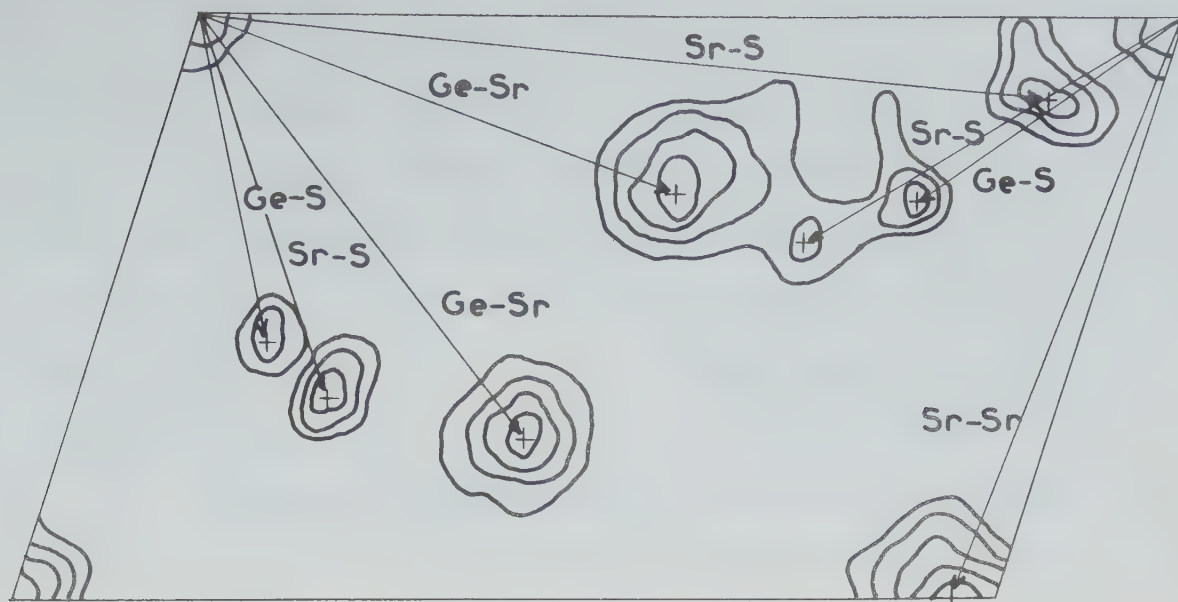
moitié des atomes alcalinoterreux (dans le cas du calcium) se situent dans un miroir à la côte $y = 1/4$. Nous avons donc pensé qu'il devait en être de même dans le cas du sel de strontium et nous interprétons la synthèse de PATTERSON pour le groupe $P_{21/m}$. Nous pouvons ainsi attribuer à chaque pic de la synthèse des vecteurs interatomiques. Le dépouillement de cette synthèse est schématisé dans la figure 14, pour les deux projections les plus intéressantes (niveau 0 et niveau 0,5). Nous indiquons sur cette projection les différentes attributions.

A partir des coordonnées des différents atomes, coordonnées déduites de l'étude de la synthèse de PATTERSON, nous avons entrepris un affinement de la structure à l'aide des programmes " AFF 3 " et " AFF 2 ".

En fin d'affinement isotrope nous obtenons un coefficient de reliabilité $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o} = 0,11$ pour 666 réflexions indépendantes mesurées. Nous avons au préalable éliminé six plans de diffraction dont la valeur absolue du facteur de structure calculée était systématiquement trop élevée par rapport à la valeur du facteur de structure observée. Pour ces six plans ($\bar{4}01$, 211 , $\bar{2}12$, 022 , $\bar{4}23$, $\bar{4}41$) nous sommes en présence d'extinction primaire (44).

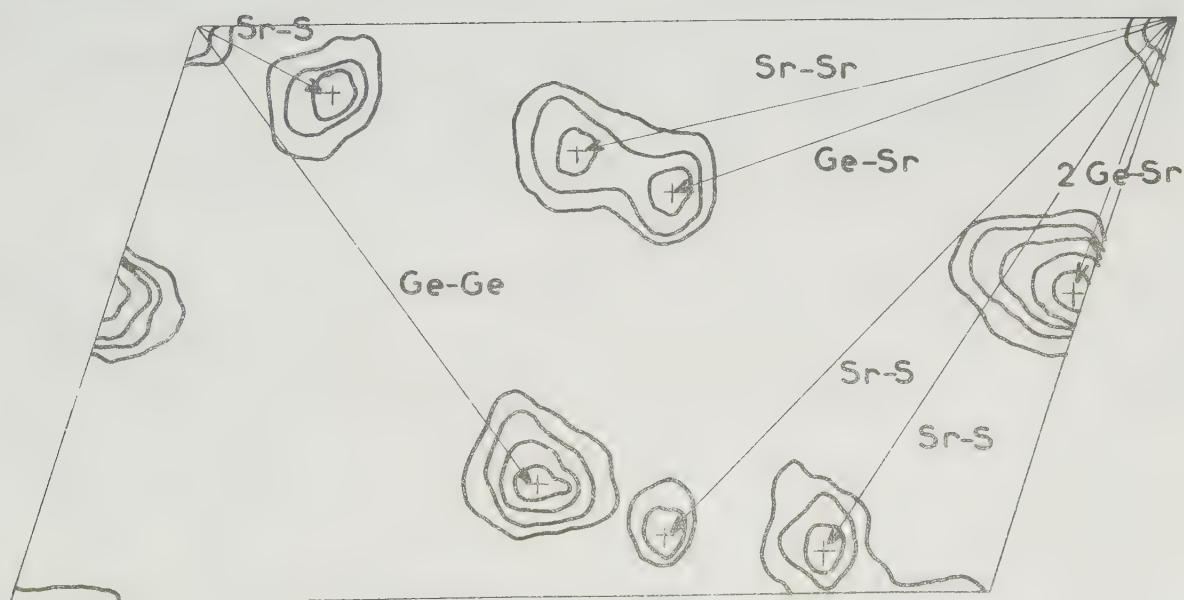
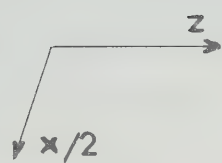
A ce stade de l'affinement une sommation de FOURIER (sommation de la fonction :

$$\rho(xyz) = \frac{F_{000}}{V} + \frac{2}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [A_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) + B_{hkl} \sin 2\pi(hx + ky + lz)]$$



niveau 0

Synthèse de PATTERSON tridimensionnelle



niveau 0,5

Figure 14.

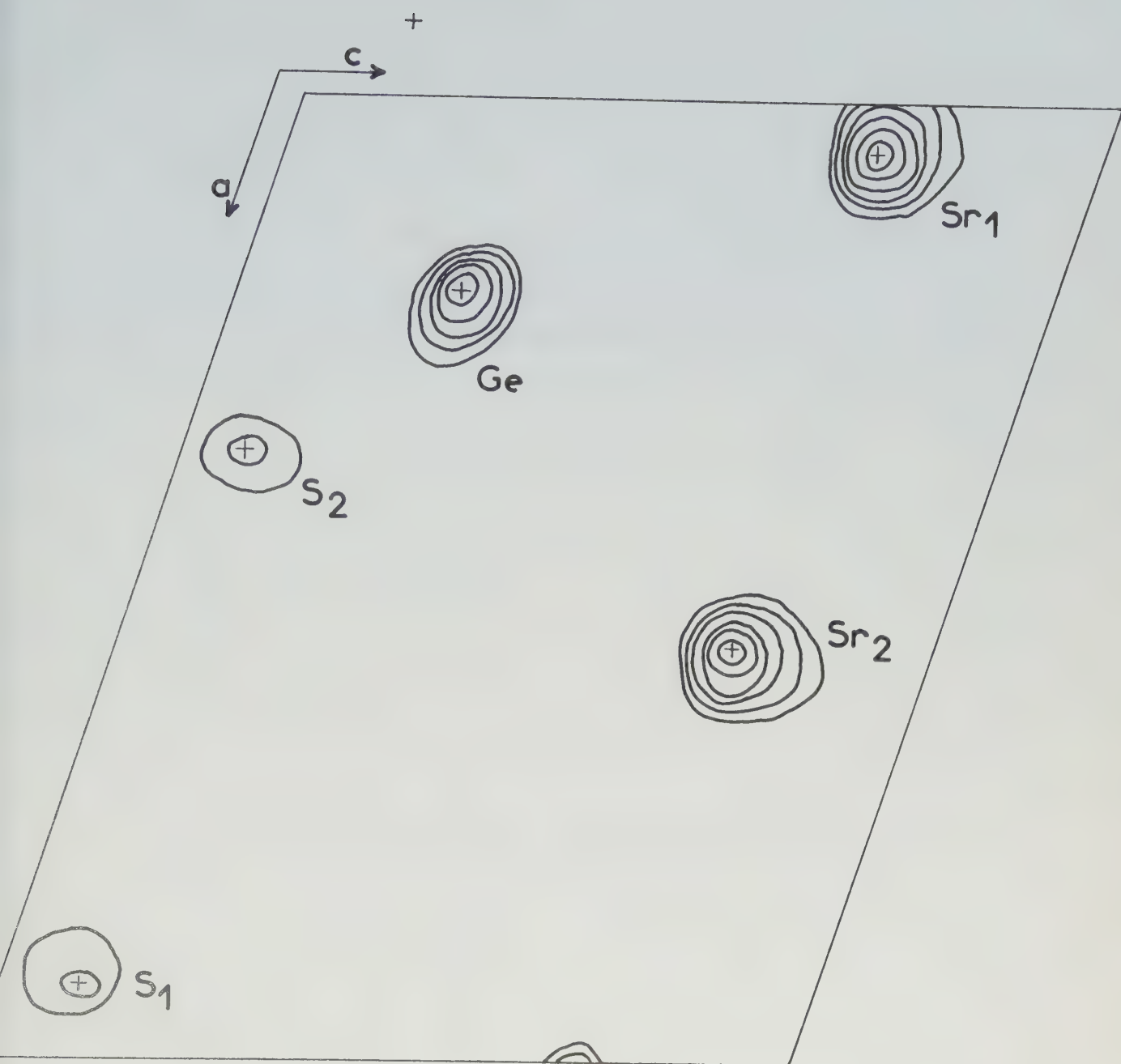
ne laisse apparaître comme le montre la figure 15, aucun pic de densité électronique notable autres que ceux correspondants aux positions atomiques trouvées en fin d'affinement. La figure 15 représente la projection de la sommation de FOURIER pour $y = 0,25$, côte à laquelle se situe le miroir m et dans lequel se trouvent la majorité des atomes.

Une projection toujours à la côte 0,25, de la sommation d'une série de différence de FOURIER confirme ces résultats. Dans cette projection la densité électronique maximum rencontrée est égale à $35 \text{ e}/\text{\AA}^3$, les densités électroniques correspondant aux atomes de S, Ge, Sr trouvées dans la projection de la sommation de FOURIER étant respectivement de $200 \text{ e}/\text{\AA}^3$ pour le soufre, $505 \text{ e}/\text{\AA}^3$ pour le germanium et $620 \text{ e}/\text{\AA}^3$ pour le strontium.

Nous n'avons pas tenté un affinement anisotropique, car au préalable il nous aurait fallu corriger nos mesures des facteurs d'absorption.

Les positions atomiques sont alors : (nous avons noté entre parenthèses la précision des résultats)

atomes	positions	x/a	y/b	z/c	B $\text{\AA}^2$
Sr(1)	2 e	0,0515 (2)	0,25	0,7197 (3)	0,429 (78)
Sr(2)	2 e	0,5677 (2)	0,25	0,7681 (3)	0,495 (76)
Ge	2 e	0,2005 (2)	0,25	0,2749 (3)	0,666 (86)
S(1)	2 e	-0,0753 (6)	0,25	0,0984 (8)	1,051 (108)
S(2)	2 e	0,3731 (5)	0,25	0,0791 (6)	0,377 (93)
S(3)	4 f	0,2606 (3)	-0,0020(4)	0,4943 (5)	0,353 (90)



$y = 1/4$

Projection de FOURIER

Figure 15.

La figure 16 donne la projection de la structure sur le plan (a,c).

Dans le tableau XI nous avons rassemblé la liste des facteurs de structure observés et calculés pour les 666 réflexions indépendantes mesurées. Pour le calcul des facteurs de structure, les valeurs des facteurs de diffusion atomiques sont prises dans les tables internationales (41).

L'emploi du programme DISTAN nous conduit aux valeurs suivantes des distances interatomiques et angles entre atomes :

- Environnement du germanium par le soufre

distances	angles
$\text{Ge} - \text{S}_1 = 2,206 \text{ (5) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$\text{S}_1 - \text{Ge} - \text{S}_2 = 115,39 \text{ (19)}^\circ$
$\text{Ge} - \text{S}_2 = 2,210 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$2\text{S}_1 - \text{Ge} - \text{S}_3 = 109,63 \text{ (11)}^\circ$
$2 \text{ Ge} - \text{S}_3 = 2,193 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$2\text{S}_2 - \text{Ge} - \text{S}_3 = 110,00 \text{ (11)}^\circ$
	$\text{S}_3 - \text{Ge} - \text{S}_3 = 101,28 \text{ (18)}^\circ$

- Environnement du strontium par le soufre

$\text{Sr}_1 - \text{S}_2 = 2,965 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$\text{Sr}_2 - \text{S}_2 = 2,992 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$
$\text{Sr}_1 - \text{S}_1 = 3,020 \text{ (6) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$2 \text{ Sr}_2 - \text{S}_3 = 3,065 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$
$2 \text{ Sr}_1 - \text{S}_3 = 3,021 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$\text{Sr}_2 - \text{S}_1 = 3,073 \text{ (5) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$
$2 \text{ Sr}_1 - \text{S}_3 = 3,117 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$2 \text{ Sr}_2 - \text{S}_3 = 3,117 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$
$2 \text{ Sr}_1 - \text{S}_1 = 3,561 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$2 \text{ Sr}_2 - \text{S}_2 = 3,505 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$

Sr₂ Ge S₄

h	o	l	F _o	F _c	h	o	l	F _o	F _c
0	0	1	21.5080	23.7878	-4	0	5	57.9072	117.0323
0	0	2	75.9840	100.0457	-4	0	6	75.4027	72.9313
0	0	3	11.0447	11.3076	-4	0	7	69.2575	59.7773
0	0	4	100.8968	124.3512	-4	0	8	7.8890	8.3694
0	0	5	81.9631	90.5784	5	0	0	45.7565	51.7957
0	0	6	60.2059	56.5509	5	0	1	25.4110	24.6477
0	0	8	30.3936	39.1579	-5	0	1	11.4599	9.1452
1	0	0	22.6706	23.1280	5	0	2	52.6490	62.0187
1	0	1	58.2129	79.5424	-5	0	2	53.8947	67.1441
-1	0	1	34.8779	52.1557	5	0	3	32.1375	32.3916
1	0	2	17.8542	18.3313	5	0	4	77.2296	82.0835
-1	0	2	16.1103	22.6653	-5	0	4	29.4801	24.0696
1	0	3	67.3475	80.4590	-5	0	7	16.3594	15.4506
-1	0	3	11.9581	12.4777	-5	0	8	38.3657	36.0606
1	0	4	10.1312	9.1632	6	0	0	74.4062	79.6939
1	0	5	92.0943	98.0375	6	0	1	34.7118	37.8197
-1	0	5	17.2729	21.3057	-6	0	1	13.0377	8.6335
1	0	7	67.8458	69.6063	-6	0	2	20.0133	15.7648
-1	0	7	47.1682	53.2582	-6	0	3	68.2610	74.3054
2	0	0	14.6985	12.0447	6	0	4	42.7669	50.4547
2	0	1	95.9973	135.7570	-6	0	4	39.8604	34.5028
-2	0	1	14.6985	14.1047	6	0	5	20.8437	27.1206
2	0	2	36.1235	40.3223	-6	0	5	20.1793	13.3084
-2	0	2	101.3120	132.4057	-6	0	7	45.6734	41.3155
2	0	3	22.7537	19.2952	-6	0	8	30.5597	32.0583
-2	0	3	29.6462	38.5466	7	0	0	26.2415	22.7685
-2	0	4	25.3280	25.4702	7	0	1	8.2212	9.0897
2	0	5	55.2233	60.0120	-7	0	1	31.8053	28.4097
-2	0	5	7.6399	7.7273	7	0	2	7.8060	8.9415
2	0	6	36.0405	37.6808	-7	0	2	16.3594	17.2618
-2	0	6	47.0851	56.6839	7	0	3	31.5562	32.8439
2	0	7	9.5499	9.3462	-7	0	3	60.4550	54.3862
-2	0	7	48.3308	39.3722	7	0	4	25.8262	29.0769
3	0	0	9.6329	4.8277	-7	0	4	8.3043	5.2673
3	0	1	32.8849	31.8330	-7	0	5	58.9603	50.5022
-3	0	1	21.9232	22.3636	-7	0	6	47.7495	41.2823
3	0	2	6.3112	4.4872	-7	0	7	66.4341	60.5798
-3	0	2	63.5276	76.8775	8	0	0	52.9812	55.9662
-3	0	3	5.8130	2.4125	-8	0	1	31.5562	35.1483
3	0	4	31.4731	29.8699	8	0	2	68.0949	76.5721
-3	0	4	70.0880	75.2254	-8	0	2	118.4188	127.3461
3	0	5	21.6741	19.3497	8	0	3	41.9365	48.2498
-3	0	5	26.8228	23.8997	-8	0	4	75.5688	68.3109
3	0	6	59.1263	58.1823	-8	0	5	14.8646	14.2671
-3	0	6	92.1773	86.6139	-8	0	6	90.5164	82.4354
-3	0	7	15.4459	15.2966	-8	0	7	44.5108	41.2415
-3	0	8	59.7907	58.9593	9	0	0	22.5876	23.1102
4	0	0	34.2966	34.1845	9	0	1	36.3727	44.7424
4	0	1	72.0775	84.7754	-9	0	1	29.8953	28.0201
-4	0	2	5.8130	8.0375	-9	0	3	61.6176	58.1871
4	0	3	91.1808	105.1447	-9	0	5	34.7948	26.9834
-4	0	3	82.2952	91.2856	-9	0	6	9.5499	7.1959
4	0	4	67.7628	77.5075	10	0	0	32.8018	36.1746
-4	0	4	15.9442	13.7349	-10	0	1	39.2622	43.3677
4	0	5	37.7844	35.1865	-10	0	4	42.0195	41.8742
					-10	0	5	35.4592	32.3869

TABLEAU XI

			Sr ₂ Ge S ₄					F ₀		F _C - 79 -	
h	1	1	F ₀	F _C	h	1	1	F ₀	F _C		
					4	1	5	15.2441	14.5677		
0	1	1	45.3065	46.6040	-4	1	5	28.1888	27.7200		
0	1	2	35.7682	34.8960	4	1	6	10.8156	11.1192		
0	1	3	85.2477	92.9689	-4	1	6	20.6945	21.4532		
0	1	5	22.9939	24.0923	-4	1	7	13.2854	12.7889		
0	1	6	18.8209	16.8751	5	1	0	21.2055	15.6088		
0	1	7	10.1343	4.9501	5	1	1	20.0132	15.9301		
0	1	8	8.7717	2.7292	-5	1	1	43.6032	49.6422		
1	1	0	57.0589	56.3170	5	1	2	31.5101	30.8789		
1	1	1	13.9667	11.8750	5	1	3	22.3977	23.0754		
-1	1	1	19.6725	28.3102	-5	1	3	45.0510	53.1419		
-1	1	2	59.5286	71.1575	5	1	4	37.7270	35.6432		
1	1	3	23.8455	25.8148	-5	1	4	24.6571	24.1781		
-1	1	3	48.3723	54.6404	5	1	5	16.7770	16.3554		
1	1	4	19.5874	19.0795	-5	1	5	43.2626	44.0566		
-1	1	4	69.6629	70.5382	-5	1	6	57.3995	54.0833		
1	1	5	32.2766	32.8210	-5	1	7	64.2977	57.1760		
-1	1	5	52.6304	56.2944	-5	1	8	48.2020	41.9421		
1	1	6	21.7164	21.2882	6	1	0	99.2995	106.1078		
-1	1	6	61.4873	53.3333	6	1	1	49.2239	49.0923		
1	1	7	11.2415	11.3062	-6	1	1	49.2239	53.9611		
-1	1	7	67.0229	55.8637	6	1	2	79.9676	82.6132		
-1	1	8	39.8560	35.1195	-6	1	2	56.8034	73.2001		
2	1	0	75.3688	72.8313	6	1	3	21.1695	27.6491		
-2	1	1	65.6603	81.8379	-6	1	3	82.0115	90.1960		
2	1	2	77.7534	82.0202	6	1	4	48.9684	40.7473		
2	1	3	103.2170	116.8862	-6	1	4	73.3249	74.4171		
-2	1	3	77.4979	95.3065	-6	1	5	92.3162	84.0571		
2	1	4	55.7814	54.9693	-6	1	6	64.8087	57.5463		
-2	1	4	97.5111	116.7211	-6	1	7	49.5646	40.7450		
2	1	5	50.1607	50.2188	7	1	0	35.8534	33.5962		
-2	1	5	68.9816	67.8486	7	1	1	55.7814	60.7888		
2	1	6	7.7498	7.1816	-7	1	1	32.5321	35.3595		
-2	1	6	52.3750	47.3022	7	1	2	57.9105	62.0059		
2	1	7	50.3311	47.1377	7	1	3	28.5294	29.6066		
-2	1	8	59.6138	52.6527	-7	1	3	8.4211	9.1605		
3	1	0	49.0536	42.4283	7	1	4	21.8016	24.4720		
3	1	1	63.4461	57.0417	-7	1	4	29.2959	31.2189		
-3	1	1	24.7823	30.1424	-7	1	5	8.2608	6.8389		
3	1	2	68.7262	70.7640	-7	1	6	12.9447	9.5825		
-3	1	2	5.1949	5.0776	-7	1	7	5.8762	7.8154		
3	1	3	72.3882	77.6465	8	1	1	38.4935	40.3939		
-3	1	3	21.5461	25.1819	-8	1	1	35.0018	38.2984		
3	1	4	43.0071	44.2104	8	1	2	8.9421	11.5702		
3	1	5	41.8999	38.7406	8	1	3	19.8429	22.1371		
-3	1	5	13.7963	12.9772	-8	1	3	38.5786	35.2169		
3	1	6	66.1713	57.0919	-8	1	4	13.9667	12.2383		
-3	1	6	20.6945	19.8392	-8	1	5	47.8613	46.3208		
3	1	7	30.1475	27.2508	-8	1	7	18.5654	21.2751		
-3	1	8	21.8016	20.0926	9	1	0	22.4829	20.8214		
4	1	0	48.6279	43.9266	9	1	1	22.9087	25.2368		
4	1	1	18.6506	14.0211	-9	1	1	12.2634	11.2249		
-4	1	1	5.7911	4.7418	-9	1	2	34.0650	33.1863		
4	1	2	64.6384	68.8905	-9	1	3	7.2398	7.5994		
-4	1	2	35.6831	43.9397	-9	1	4	35.5979	32.2338		
4	1	3	25.7191	26.9629	-9	1	6	23.9307	23.1604		
-4	1	3	25.3784	25.1020	-10	1	2	38.1528	39.0566		
4	1	4	25.2933	25.0052	-10	1	3	57.7402	59.6712		
-4	1	4	69.4926	73.9484	-10	1	4	52.3750	49.9034		

TABLEAU XI (Suite)

Sr₂ Ge S₄

h	2	1	F ₀	F _c	h	2	1	F ₀	F _c
0	2	1	62.7946	75.7927	-4	2	6	29.6653	23.3598
0	2	3	59.1530	63.0407	-4	2	7	105.2498	98.8703
0	2	4	49.4718	53.7426	-4	2	8	29.4877	28.3468
0	2	5	32.6852	29.9580	5	2	0	77.4496	69.4751
0	2	6	97.9667	104.6146	-5	2	1	27.9778	31.7794
0	2	7	40.7676	37.0580	5	2	2	46.0967	44.8544
1	2	0	31.1752	26.2754	-5	2	2	34.5503	37.3951
1	2	1	70.6994	74.0990	5	2	3	21.1388	19.0264
-1	2	1	27.0008	34.6348	-5	2	3	18.8295	21.3381
1	2	2	16.6090	17.2003	5	2	4	91.0388	87.9762
-1	2	2	6.5726	8.2995	-5	2	5	21.1388	23.7149
1	2	3	81.8905	77.7524	-5	2	6	35.6162	33.5163
1	2	4	15.6320	13.3064	-5	2	7	12.4346	11.2912
-1	2	4	12.4346	14.5335	6	2	0	23.5369	22.3391
1	2	5	92.1935	87.4585	6	2	1	17.1419	15.7321
-1	2	5	35.1721	33.4560	-6	2	1	52.1364	61.9900
-1	2	6	17.2308	15.1921	6	2	2	46.3632	47.1260
1	2	7	82.6011	74.4390	-6	2	2	59.5083	68.0709
-1	2	7	43.5210	36.5777	6	2	3	41.3005	44.8051
2	2	0	99.9207	102.2858	-6	2	3	23.5369	20.2108
2	2	1	39.7018	36.8777	-6	2	4	19.1848	14.7395
-2	2	1	84.5551	103.9435	-6	2	5	29.7542	31.6945
2	2	2	37.3037	36.2119	-6	2	6	49.6495	49.1243
-2	2	2	32.8628	35.1327	-6	2	7	11.3688	3.7370
2	2	3	44.4092	47.1465	7	2	0	51.7811	45.6567
-2	2	3	36.0603	35.8971	7	2	1	11.9017	12.9068
2	2	4	60.6412	60.6094	7	2	2	7.8160	10.2250
-2	2	4	36.7708	39.4413	-7	2	2	8.6154	11.9725
-2	2	5	63.5051	63.4236	7	2	3	17.0531	15.9028
2	2	6	10.7470	11.3399	-7	2	3	25.9350	22.3746
2	2	7	46.7185	51.2940	7	2	4	12.1681	15.1556
-2	2	8	51.6035	52.7890	-7	2	4	24.2474	25.1494
3	2	0	15.0991	12.5155	-7	2	5	83.4893	78.4561
3	2	1	47.7843	41.1006	-7	2	6	14.5662	10.1130
-3	2	1	5.1515	1.5667	-7	2	7	36.4155	29.6668
3	2	2	6.9278	4.6907	8	2	0	91.7494	95.8298
-3	2	2	44.7645	49.7277	8	2	1	34.1951	49.0713
-3	2	3	24.7803	24.1305	-8	2	1	11.7240	8.8670
3	2	4	29.7542	25.3699	8	2	2	30.9976	34.1649
-3	2	4	84.9952	91.9779	-8	2	2	82.2458	80.3065
3	2	5	20.3394	17.9663	-8	2	3	35.0833	35.3695
3	2	6	53.4687	55.4646	-8	2	4	101.2529	103.9934
-3	2	6	69.2783	61.1554	-8	2	5	21.9381	21.7858
-3	2	8	80.8247	77.2605	-8	2	6	53.2910	46.6540
4	2	0	42.6328	36.1375	-8	2	7	15.6320	10.5921
4	2	1	135.0928	144.0718	9	2	1	20.6947	20.3933
-4	2	1	119.7272	137.6781	-9	2	1	50.1824	54.1363
4	2	2	56.5773	61.2323	-9	2	2	26.6455	27.5089
-4	2	2	49.4718	58.7984	-9	2	3	32.7740	25.5891
4	2	3	40.0571	44.0245	-9	2	4	34.1951	30.8526
4	2	4	22.6487	22.1387	-9	2	6	17.7637	23.3072
-4	2	4	36.6820	43.5135	-10	2	2	33.9286	35.9926
4	2	5	85.9762	81.2514	-10	2	3	41.5670	45.2135
-4	2	5	49.6495	54.1229	-10	2	4	13.8557	11.9736
4	2	6	39.5242	40.3339					

TABLEAU XI (Suite)

h	3	1	F ₀	F _c	h	3	1	F ₀	F _c
0	3	1	46.9487	42.0868	-4	3	5	25.8264	24.4829
0	3	2	21.8602	26.1040	-4	3	6	26.3798	19.8261
0	3	3	75.4500	79.6082	-4	3	7	18.3552	12.0771
0	3	4	27.1177	31.9526	5	3	0	15.7725	12.4221
0	3	5	25.8264	21.9564	5	3	1	16.6027	16.1786
0	3	6	23.2437	15.1949	-5	3	1	45.6574	45.4612
1	3	0	50.7304	46.7572	5	3	2	25.8264	26.6459
1	3	1	7.5634	6.5883	5	3	3	20.6611	20.8107
-1	3	1	17.9862	24.5646	-5	3	3	44.3661	45.6698
-1	3	2	48.7934	57.2674	5	3	4	31.2684	34.1232
1	3	3	19.8310	20.6037	-5	3	4	23.9816	20.4872
-1	3	3	38.3706	45.7218	5	3	5	15.1269	16.7811
1	3	4	16.3260	16.4942	-5	3	5	48.4245	41.2197
-1	3	4	67.4253	64.1591	-5	3	6	58.9395	50.6797
1	3	5	25.9186	31.5141	-5	3	7	63.6436	52.3325
-1	3	5	56.8181	52.0658	6	3	0	88.9166	95.8419
1	3	6	26.9332	21.2712	6	3	1	44.8272	45.6556
-1	3	6	55.9879	48.0665	-6	3	1	46.3953	47.8402
1	3	7	10.6073	9.3021	6	3	2	79.2317	75.7509
-1	3	7	62.9057	50.0901	-6	3	2	75.0810	66.4900
2	3	0	73.7897	64.1167	6	3	3	25.9186	25.2212
-2	3	1	129.5009	134.9072	-6	3	3	81.2609	87.6401
2	3	1	69.0856	72.3962	6	3	4	37.6328	42.9996
-2	3	2	74.5276	71.0187	-6	3	4	69.6390	66.8523
2	3	2	58.4170	132.1374	-6	3	5	83.1979	76.5034
-2	3	3	101.3686	103.4173	-6	3	6	60.4153	54.0109
2	3	3	67.2409	81.6646	-6	3	7	46.1186	38.3188
-2	3	4	44.0893	49.3824	7	3	0	32.9286	29.3015
2	3	4	95.9266	103.0154	7	3	1	55.9879	54.6138
-2	3	5	43.9049	45.7077	-7	3	1	33.2976	32.9301
2	3	5	61.9833	62.0441	7	3	2	59.2162	58.6067
-2	3	6	52.5752	43.3645	-7	3	2	12.1753	12.4042
2	3	6	44.4583	48.5753	7	3	3	26.2876	28.2651
-2	3	8	38.6474	37.0908	-7	3	3	8.5781	9.8644
3	3	0	51.6528	47.4782	-7	3	4	29.0547	26.3680
-3	3	1	30.9917	28.6621	-7	3	5	7.8402	7.3058
3	3	2	59.0318	60.7933	-7	3	6	9.4082	8.8203
-3	3	3	69.3623	71.4597	-7	3	7	8.6703	8.3469
3	3	3	20.5689	20.4619	8	3	1	34.3122	37.5739
-3	3	4	40.8610	41.2128	-8	3	1	40.7688	36.9078
3	3	5	32.7442	34.8290	8	3	2	7.1023	11.4039
-3	3	5	12.0831	11.3978	-8	3	3	36.8026	32.2191
3	3	6	58.6628	51.4681	-8	3	4	10.6073	10.7539
-3	3	6	20.7533	19.6295	-8	3	5	45.9341	44.4732
3	3	7	33.6665	26.7692	-8	3	6	7.2867	9.2169
-3	3	8	17.3406	17.7563	9	3	0	18.3552	20.6987
4	3	0	45.9341	39.2126	-9	3	1	10.6073	9.5207
-4	3	1	10.5150	12.6624	-9	3	2	35.0501	31.2494
4	3	2	52.6674	62.1485	-9	3	4	36.2492	28.7002
-4	3	2	38.9241	37.8042	-9	3	5	4.7041	4.4502
4	3	3	21.1223	24.6474					
-4	3	3	22.3214	21.6253					
4	3	4	24.9962	23.3529					
-4	3	4	65.3039	67.5475					
4	3	5	15.4036	12.1184					

h	4	1	F ₀	F _C	h	4	1	F ₀	F _C
0	4	1	21.0076	16.2337	5	4	2	50.1610	50.7922
0	4	2	63.3657	77.7598	-5	4	2	43.3871	53.3620
0	4	3	6.2594	7.9421	5	4	3	25.1234	27.1422
0	4	4	51.5759	100.6902	-5	4	3	7.3741	4.5411
0	4	5	78.9714	76.3509	5	4	4	62.6798	69.9312
0	4	6	47.3314	47.2717	-5	4	4	19.9786	21.5756
1	4	0	16.0343	14.8187	-5	4	5	7.3741	3.5356
1	4	1	49.1320	57.1173	-5	4	7	15.9486	12.4543
-1	4	1	24.0087	33.8110	6	4	0	60.7076	67.4766
1	4	2	12.3473	14.1556	6	4	1	34.5553	34.0162
-1	4	2	13.8050	16.1669	-6	4	1	7.5456	6.6821
1	4	3	54.5340	62.1449	-6	4	2	13.0333	13.3181
-1	4	3	10.6324	10.0574	6	4	3	10.0322	1.3706
1	4	4	7.4598	7.0511	-6	4	3	55.1342	64.1891
1	4	5	79.4858	81.6144	6	4	4	34.2981	44.5259
-1	4	5	15.0912	16.5598	-6	4	4	38.4996	30.6713
1	4	6	6.0879	6.9295	-6	4	5	21.8650	11.3393
-1	4	7	44.3303	46.7787	-6	4	7	30.6110	36.1923
2	4	0	12.6903	11.5811	7	4	0	21.1791	18.2306
2	4	1	85.8310	93.4532	7	4	1	9.2605	7.3067
-2	4	1	12.6903	13.7210	-7	4	1	20.5788	25.6044
2	4	2	37.5564	31.6844	7	4	2	5.4877	7.1909
-2	4	2	72.8835	91.2376	-7	4	2	14.6624	14.1512
2	4	3	22.4652	16.4852	7	4	3	19.9786	29.0454
-2	4	3	34.1266	30.3388	-7	4	3	44.8448	45.9276
-2	4	4	24.6089	20.7638	-7	4	5	45.0163	41.8960
2	4	5	46.9026	52.0481	-7	4	6	37.2134	36.1641
2	4	6	28.6389	33.9037	8	4	0	41.9294	46.6928
-2	4	6	46.9884	49.0140	-8	4	2	58.0926	109.1906
-2	4	7	32.8404	35.6382	-8	4	3	6.2594	5.3555
3	4	1	26.2380	23.6166	-8	4	4	60.1074	58.1701
-3	4	1	21.0933	16.4754	-8	4	5	11.8328	13.2392
-3	4	2	47.6743	58.0061					
3	4	4	23.3227	25.2212	h	5	1	F ₀	F _C
-3	4	4	52.9048	59.1183	0	5	1	40.3880	33.1453
3	4	5	12.6045	17.9454	0	5	2	18.4955	20.4472
-3	4	5	22.6367	20.6632	0	5	3	47.0565	65.1604
3	4	6	41.5864	50.8603	0	5	4	28.3094	26.5772
-3	4	6	80.8578	72.7931	0	5	5	21.3893	19.8361
-3	4	7	15.0912	13.3929	0	5	6	13.0852	11.4959
4	4	0	33.6979	26.8152	1	5	0	36.3618	32.9459
4	4	1	60.5361	65.7413	1	5	1	11.1979	7.7466
4	4	2	7.4598	0.3591	-1	5	1	12.3303	14.7838
-4	4	2	13.1190	7.1323	-1	5	2	38.1233	46.7293
4	4	3	78.0282	88.7413	1	5	3	19.1246	19.0674
-4	4	3	61.8223	71.6806	-1	5	3	31.0774	39.5364
4	4	4	60.7076	66.0975	1	5	4	20.0053	18.2091
-4	4	4	12.8618	12.7006	-1	5	4	46.4274	50.4335
4	4	5	23.6657	29.7395	1	5	5	25.7930	24.8031
-4	4	5	89.2608	92.6935	-1	5	5	45.6725	40.9443
-4	4	6	60.9649	62.5713	1	5	6	19.3762	17.1830
-4	4	7	53.4193	50.6844	-1	5	6	49.4471	43.9528
5	4	0	37.3949	41.2561	2	5	0	59.1352	50.5787
5	4	1	19.8071	21.5269	2	5	1	92.2257	106.3460
-5	4	1	7.1169	6.5869	-2	5	1	55.3606	56.2308



h	5	1	F ₀	F _c	h	6	1	F ₀	F _c - 83 -
					0	6	1	39.3213	41.6743
2	5	2	50.4536	57.3583	0	6	2	101.3451	111.6367
-2	5	2	83.7958	102.9138	0	6	3	41.6954	42.9173
2	5	3	81.1536	84.6750	0	6	4	34.2763	34.6002
-2	5	3	62.9098	66.2401	0	6	5	17.6639	19.3828
2	5	4	37.9975	42.1584	1	6	0	17.6575	14.1665
-2	5	4	77.1273	85.5314	1	6	1	38.2826	45.6035
2	5	5	45.5467	38.5433	-1	6	1	18.1026	19.1586
-2	5	5	51.2085	51.7851	1	6	2	9.1997	12.5120
-2	5	6	46.5532	35.8266	-1	6	2	8.3094	4.7327
3	5	0	28.9385	25.4849	1	6	3	46.7404	50.2928
3	5	1	44.4143	40.0165	-1	6	4	17.3607	10.4114
-3	5	1	23.0250	20.0536	1	6	5	52.6757	62.0151
3	5	2	45.7983	52.4389	-1	6	5	26.7088	24.7008
3	5	3	52.0893	57.5842	-1	6	6	12.0190	13.9628
-3	5	3	23.1508	18.8869	2	6	0	56.0885	62.2282
3	5	4	35.4811	32.0142	-2	6	1	55.9401	63.9931
3	5	5	35.6069	32.8052	2	6	2	31.0119	23.4569
-3	5	5	21.7668	13.7939	2	6	3	38.7278	34.1510
-3	5	6	16.4823	15.2229	-2	6	3	33.8311	23.4221
-3	5	7	17.6147	22.1769	2	6	4	44.5147	48.3080
4	5	0	40.1364	32.4317	-2	6	4	38.7278	29.3011
4	5	2	46.9307	54.0192	-2	6	5	42.1405	49.7066
-4	5	2	32.7131	32.2305	-2	6	6	8.4578	2.2539
4	5	3	21.2635	20.0696	3	6	0	16.0253	6.8679
-4	5	3	19.6278	19.4699	3	6	1	29.2313	26.2227
4	5	4	20.7602	20.1799	3	6	2	14.2447	5.3867
-4	5	4	49.9503	57.1905	-3	6	2	26.7088	31.8480
-4	5	5	26.9254	21.2430	-3	6	3	22.2573	17.9473
-4	5	6	23.7799	19.2953	3	6	4	17.2123	18.7764
5	5	0	14.2176	12.8701	-3	6	4	66.3269	62.4162
-5	5	1	34.4745	34.8000	-3	6	6	42.1405	43.2772
5	5	2	26.9254	24.5470	4	6	0	26.4120	26.8622
5	5	3	20.1311	21.4740	4	6	1	57.4872	98.5547
-5	5	3	42.5270	39.1366	-4	6	1	84.5779	88.9635
5	5	4	22.5217	27.4245	4	6	2	45.1082	44.9480
-5	5	4	26.0446	19.1561	-4	6	2	38.5794	40.7461
-5	5	5	39.0040	32.8531	4	6	3	26.4120	30.3321
-5	5	6	48.6922	41.3065	-4	6	3	105.7966	102.0153
6	5	0	79.0146	81.9871	4	6	4	7.7159	14.2509
6	5	1	35.6069	38.6626	-4	6	4	37.3923	31.4264
-6	5	1	46.1758	40.8477	-4	6	5	39.3213	36.4330
6	5	2	60.0159	63.3732	-4	6	6	11.7222	15.9213
-6	5	2	59.6384	54.3359	5	6	0	49.2629	48.2590
6	5	3	17.8663	22.4158	5	6	1	10.3868	5.2379
-6	5	3	72.3462	72.3952	-5	6	1	24.4831	22.1248
-6	5	4	62.2807	57.4370	5	6	2	29.0829	29.6700
-6	5	5	73.9819	66.8939	-5	6	2	26.4120	23.2429
-6	5	6	43.4077	45.6671	5	6	3	9.9416	12.7265
7	5	0	26.5479	26.6177	-5	6	3	13.7996	16.6800
7	5	1	42.5270	48.4095	-5	6	5	22.5541	17.8228
-7	5	1	26.6737	25.0718	6	6	1	19.1413	10.2889
7	5	2	33.9713	49.0059	-6	6	1	42.4760	47.2572
-7	5	2	12.7078	8.0951	6	6	2	31.1633	35.8273
-7	5	4	28.8127	23.7713	-6	6	2	48.9661	52.6986
-7	5	5	6.5426	4.5353	-6	6	5	27.1539	25.7817
-8	5	3	35.1036	30.0217	7	6	0	28.7861	32.9514
-8	5	4	13.8401	10.8573	-7	6	3	15.4318	14.9284
					-7	6	4	19.5865	19.7607

TABLEAU XI (Suite)

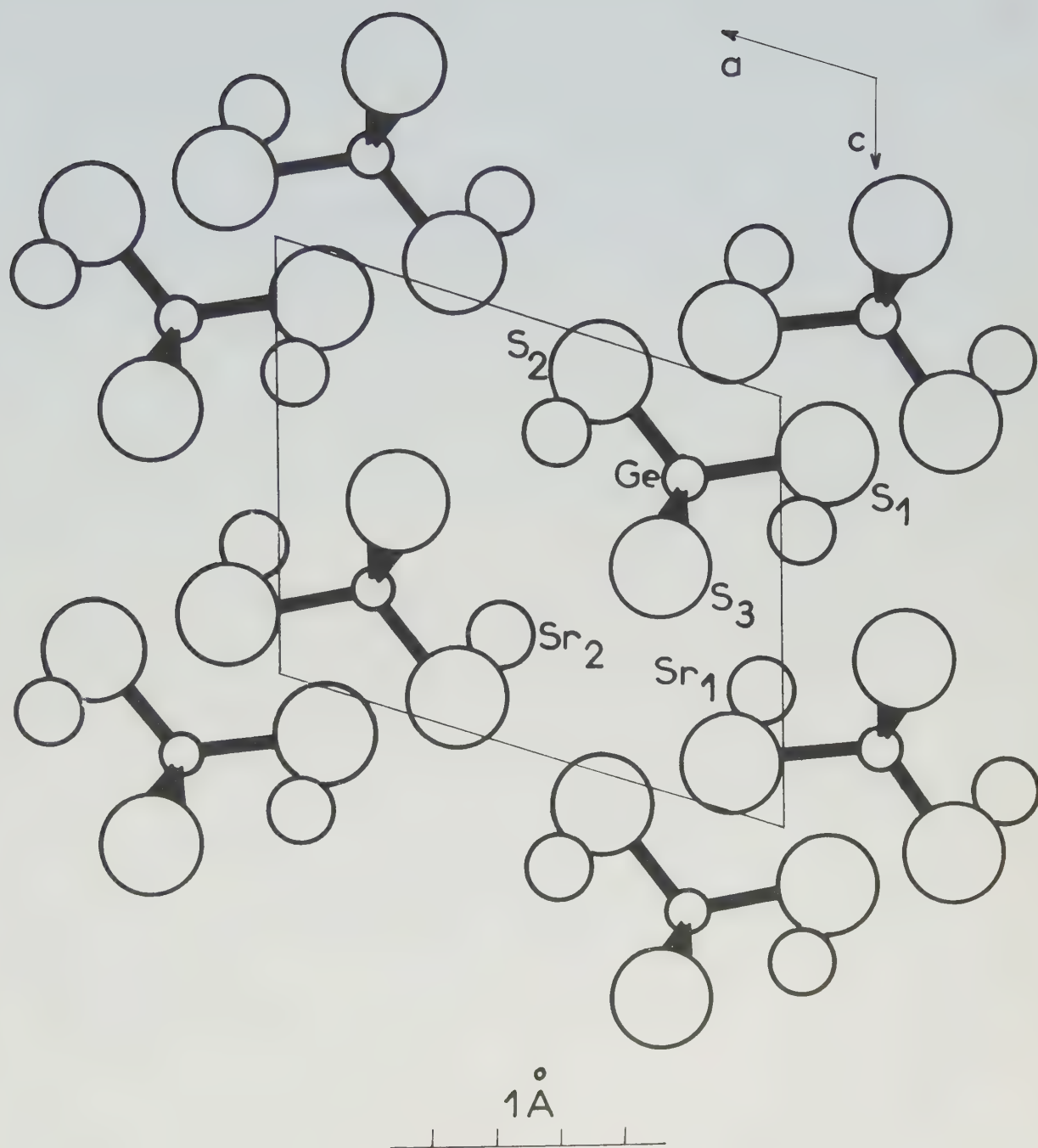


Figure 16.

Conclusion

Contrairement à ce que nous avons rencontré dans l'orthothiogermanate de baryum nous constatons ici que le tétraèdre GeS_4 n'est pratiquement pas déformé. Les longueurs des liaisons Ge - S sont toutes voisines de $2,20 \text{ \AA}$. La coordination du strontium par le soufre est pseudooctaédrique, six atomes de soufre se situent à des distances proches de $3 \text{ \AA}$, deux autres atomes de soufre se trouvant à des distances de l'ordre de $3,5 \text{ \AA}$.

Nous tenons à remercier Monsieur GALIGNE du service de Cristallographie de la Faculté des Sciences, pour les conseils qu'il nous a prodigués pour l'utilisation des programmes mis au point dans ce service.

- Programme permettant toutes les sommations des séries de FOURIER (densité électronique, série différence, PATTERSON) écrit par VIDAL et LAPASSET.

- AFF 3, affinement avec agitation thermique isotrope écrit par LAPASSET.

- AFF 2, adaptation à un ordinateur IBM 360-40 du programme de BUSING, LEVY et MARTIN affinement avec agitation thermique isotrope ou anisotrope.

Données cristallographiques relatives à Sr_2GeS_4

Dimensions de la maille	$a = 8,231 (4) \text{ \AA}$
	$b = 6,729 (3) \text{ \AA}$
	$c = 6,672 (4) \text{ \AA}$
	$\beta = 108,22 (8)^\circ$
	$V = 351,0$
	$Z = 2$
Masse molaire	$M = 376,12$
Masse volumique	$D_m = 3,51 \text{ g.cm}^{-3}$
	$D_x = 3,56 \text{ g.cm}^{-3}$
Extinctions systématiques	$0\ k\ 0 \qquad k = 2n + 1$
Groupe d'espace	$P_{2_1/m}$
Positions équivalentes	$(x, y, z) ; (-x, -y, -z)$
	$(-x, 1/2 + y, -z) ; (x, 1/2 - y, z)$
Cristal	aiguille parallélépipédique
	jaune clair
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 360 \text{ cm}^{-1} (\text{CuK}\alpha \ \lambda = 1,5418 \text{ \AA})$

3/ Etude structurale de l'orthothiogermanate de calcium



Comme pour Ba_2GeS_4 l'étude structurale de l'orthothiogermanate de calcium a été conduite à partir des seules données des diagrammes de diffraction sur poudre. On peut s'attendre comme nous l'avons vu précédemment que Ca_2GeS_4 possède l'un des deux types structuraux $\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$ ou olivine. G ROCTÄSCHEL, W. RITTER et A. WEISS (12) annoncent pour ce composé la structure olivine sans pour autant confirmer leur hypothèse. Une comparaison des spectres de diffraction sur poudre des deux orthothiogermanates de baryum et de calcium montre sans équivoque qu'il ne peut y avoir isotypie entre les deux composés. Comme Ba_2GeS_4 est de structure $\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$ nous retenons pour Ca_2GeS_4 le type olivine.

Nous avons donc recherché une combinaison analogue isotype de Ca_2GeS_4 dont la structure a été déterminée. Nous retenons l'orthothiogermanate de manganèse Mn_2GeS_4 . Ce choix nous paraît justifié a priori par l'étroite ressemblance des spectres de diffraction sur poudre de ces deux combinaisons (Mn_2GeS_4 (45) et Ca_2GeS_4) et par les valeurs voisines des rayons ioniques de Ca^{2+} et Mn^{2+} (0,99 Å et 0,80 Å) (38).

Pour la détermination précise des positions atomiques par utilisation du programme d'affinement déjà décrit, nous avons choisi comme position de départ de nos atomes de Ca, Ge, S celles trouvées pour les atomes de Mn, Ge, S par M. TRANQUI DUC, H; VINCENT, E.F. BERTAUT, et VU VAN QUI (46) dans l'étude structurale de Mn_2GeS_4

Pour affiner la structure nous retenons le groupe Pnma seul compatible avec une structure de type olivine et rejetons le groupe Pna2₁.

En fin d'affinement, nous arrivons à un coefficient de reliabilité

$$R = \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0} = 0,10$$

Les coordonnées atomiques sont alors :

Atomes	Positions	x/a	y/b	z/c
Ca (1)	4a	0	0	0
Ca (2)	4c	0,226	0,25	0,516
Ge	4c	0,408	0,25	0,096
S (1)	4c	0,558	0,25	0,231
S (2)	4c	0,404	0,25	0,749
S (3)	8d	0,324	0,021	0,243

La figure 17 représente une projection de la structure sur le plan (a,c).

Dans le tableau XII nous avons rassemblé, toujours pour le rayonnement CuK α_1 , les valeurs des intensités mesurées (I_0), mesure effectuée ici aussi par comptage, et calculée (I_c) pour les différents angles de diffraction θ_0 .

A l'aide du programme DISTAN nous arrivons aux résultats suivants en ce qui concerne la valeur des longueurs de liaison et des angles.

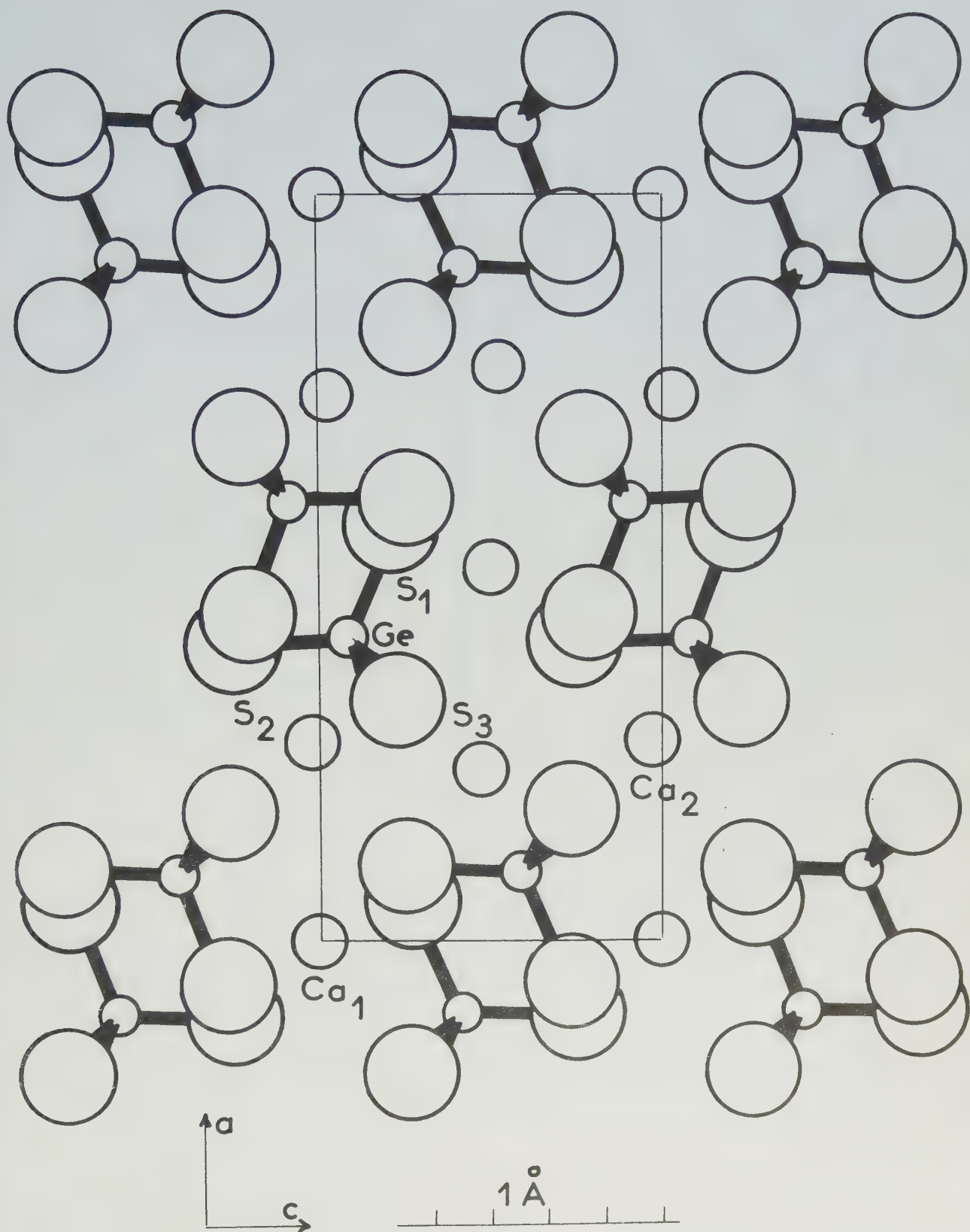
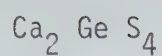


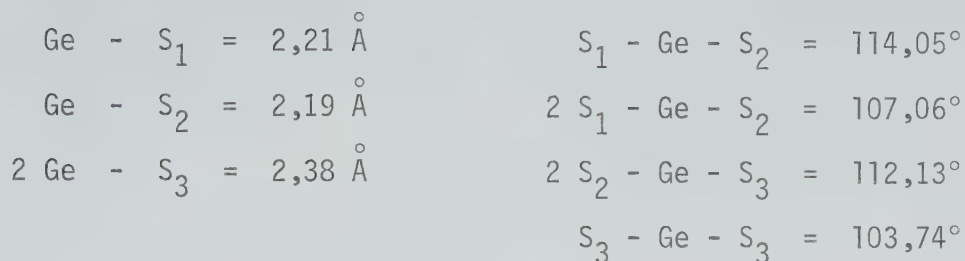
Figure 17.



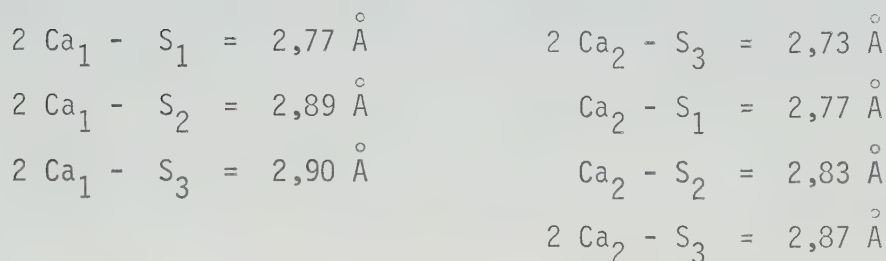
Θ_0	I_0	I_c	Θ_0	I_0	I_c
6,50	9	7,15	21,20	16,5	12,86
8,47	57	61,19	22,10	55,5	61,86
8,87	16	23,44	22,52	13,5	13,75
9,59	12,5	13,67	22,83	72	72,17
10,84	26	19,58	23,15	3	1,13
11,02	9,5	12,22	23,30	3	2,87
12,07	36	34,66	24,51	15,5	16,78
13,26	84	83,07	25,31	52	52,07
13,38	100	99,37	25,53	30	31,64
14,18	11,5	14,57	26,19	21,5	21,57
14,55	49	50,83	27,12	5	10,99
14,90	33,5	34,86	27,25	4,5	4,02
15,55	31	26,42	27,56	9,5	9,08
17,12	6,3	9,21	27,94	8	10,78
17,32	5,9	6,27	28,93	8,5	9,12
17,97	12,5	12,64	29,14	12,5	6,67
18,28	5,8	7,07	29,28	7,5	7,22
18,79	2	1,86	30	9,5	11,94
19,18	98	92,39	30,15	21	16,53
19,46	23	18,95	30,33	4,5	3,46
20,26	14,5	12,62	30,57	8,5	7,17
20,60	56	52,76			

TABLEAU XII

- Environnement du germanium par le soufre



- Environnement du calcium par le soufre



Conclusion

Comme pour l'orthothiogermanate de baryum et à l'inverse de celui de strontium, pour Ca_2GeS_4 le tétraèdre GeS_4 est fortement distordu. Les longueurs $\text{Ge} - \text{S}$ varient de 2,19 à 2,38 Å. Par contre, l'environnement des atomes de calcium par les atomes de soufre, est dans ce cas octaédrique. Chaque atome de calcium possède 6 atomes de soufre proches voisins, les distances $\text{Ca} - \text{S}$ étant comprises entre 2,73 et 2,90 Å.

Données cristallographiques relatives à Ca_2GeS_4

Dimensions de la maille	$a = 13,607 (3) \text{ \AA}$
	$b = 8,184 (6) \text{ \AA}$
	$c = 6,300 (6) \text{ \AA}$
	$V = 701,6 \text{ \AA}^3$
	$Z = 4$
Masse molaire	$M = 281,02$
Masse volumique	$D_m = 2,58 \text{ g.cm}^{-3}$
	$D_x = 2,66 \text{ g.cm}^{-3}$
Extinctions systématiques	$0 \ k \ l \quad k + l = 2n + 1$
	$h \ k \ 0 \quad h = 2n + 1$
Groupe d'espace	Pnma
Positions équivalentes	$(x, y, z); (1/2+x, 1/2-y, 1/2-z);$
	$(-x, 1/2+y, -z) ; (1/2-x, -y, 1/2+z);$
	$(-x, -y, -z) ; (1/2-x, 1/2+y, 1/2+z);$
	$(x, 1/2-y, z) ; (1/2+x, y, 1/2-z);$
Etude faite sur poudre	
Rayonnement $\text{Cu K}\alpha_1$	$\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$

4/ Conclusion et discussion

Comme nous venons de le voir les trois orthothiogermanates alcalino-terreux étudiés sont tous trois de structure différente.

Ba_2GeS_4 , de symétrie orthorhombique, est de type $\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$, Sr_2GeS_4 cristallise dans le système monoclinique, Ca_2GeS_4 cristallise comme Ba_2GeS_4 dans le système orthorhombique avec le même groupe d'espace Pnma mais il possède par contre une structure de type olivine. Pour essayer de comprendre l'évolution structurale envisageons dans quels types de sites se placent les différents atomes.

Dans les trois cas, les atomes de germanium occupent des sites tétraédriques. Ces sites sont placés dans des plans de symétrie aux côtes $y = 1/4, 3/4$. Les distances Ge - S trouvées sont respectivement :

Ba_2GeS_4	Sr_2GeS_4	Ca_2GeS_4
$\text{Ge} - \text{S}_1 = 2,21 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$\text{Ge} - \text{S}_1 = 2,193(3)\overset{\circ}{\text{Å}}$	$\text{Ge} - \text{S}_1 = 2,21 \overset{\circ}{\text{Å}}$
$\text{Ge} - \text{S}_2 = 2,15 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$\text{Ge} - \text{S}_2 = 2,206(5)\overset{\circ}{\text{Å}}$	$\text{Ge} - \text{S}_2 = 2,19 \overset{\circ}{\text{Å}}$
$2 \text{ Ge} - \text{S}_3 = 2,37 \overset{\circ}{\text{Å}}$	$2 \text{ Ge} - \text{S}_3 = 2,210(4)\overset{\circ}{\text{Å}}$	$2 \text{ Ge} - \text{S}_3 = 2,38 \overset{\circ}{\text{Å}}$

A la vue de ces résultats nous constatons que le tétraèdre GeS_4 est fortement distordu dans le cas des orthothiogermanates de baryum et de calcium, alors qu'il est à peine déformé dans l'orthothiogermanate de strontium.

Ces distances sont en bon accord avec celles rencontrées dans la littérature. Ainsi pour $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$, E. PARTHE, K. YVON et R.D. DEITCH (47) donnent pour le tétraèdre GeS_4 les longueurs de liaison suivantes :

$$2 \text{ Ge} - \text{S} = 2,21 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{\AA}} , \quad \text{Ge} - \text{S} = 2,20 \text{ (4) } \overset{\circ}{\text{\AA}} , \quad \text{Ge} - \text{S} = 2,23 \text{ (3) } \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

Pour l'orthothiogermanate de manganèse, Mn_2GeS_4 , étudié par diffraction des rayons X par G. PEREZ (10) et par diffraction neutronique par TRANQUIDUC, H. VINCENT, E.F. BERTAUT et VU VAN QUI (46), les distances $\text{Ge} - \text{S}$ déterminées par ces différents auteurs, sont aussi en bon accord avec les nôtres

$$\begin{array}{l} \text{Mn}_2\text{GeS}_4 \quad 2 \text{ Ge} - \text{S} = 2,19 \overset{\circ}{\text{\AA}} , \quad \text{Ge} - \text{S} = 2,23 \overset{\circ}{\text{\AA}} , \quad \text{Ge} - \text{S} = 2,31 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ \quad \quad \quad 2 \text{ Ge} - \text{S} = 2,27 \overset{\circ}{\text{\AA}} , \quad \text{Ge} - \text{S} = 2,15 \overset{\circ}{\text{\AA}} , \quad \text{Ge} - \text{S} = 2,26 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{array}$$

Dans l'étude d'un thiogermanate de praséodyme $\text{Pr}_6\text{Ge}_2\text{S}_{14}$, G. PEREZ (10) montre que les atomes de germanium sont tétracoordonnés avec des distances $\text{Ge} - \text{S}$: $\text{Ge} - \text{S}_2 = 2,40 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, $\text{Ge} - \text{S}_3 = 2,01 \overset{\circ}{\text{\AA}}$.

Ces distances sont aussi comparables à celles trouvées dans le disulfure de germanium GeS_2 . Quelle que soit la variété cristalline, orthorhombique ou quadratique (obtenu à haute pression) les atomes de germanium sont encore au centre de tétraèdres formés par les atomes de soufre avec des distances $\text{Ge} - \text{S}$ suivantes :

- . GeS_2 forme orthorhombique $\text{Ge} - \text{S}$ varie de 2,07 à 2,26 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ (48)
- . GeS_2 forme quadratique $\text{Ge} - \text{S} = 2,21 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ (49)

Les distances $\text{Ge} - \text{S}$ déterminées dans les trois orthothiogermanates que nous avons étudiés sont plus courtes que celles obtenues

par sommation des rayons ioniques $\text{Ge}^{4+} + \text{S}^{2-} = 0,73 + 1,84 = 2,57 \text{ \AA}$.
Ce résultat n'est pas surprenant, le soufre étant très polarisable il a donc tendance à donner des liaisons covalentes.

b) Environnement du cation alcalino-terreux

- Cas de Ba_2GeS_4

L'environnement du baryum par le soufre est, comme nous l'avons vu, un polyèdre quelconque. Deux types de polyèdres sont rencontrés. Un atome de baryum Ba_1 à 8 atomes de soufre proches voisins à des distances variant de 3,02 à 3,47 $\text{\AA}$. Le deuxième baryum Ba_2 possède 9 atomes de soufre proches voisins à des distances comprises entre 3,26 et 3,59 $\text{\AA}$.

- Cas de Sr_2GeS_4

Dans ce cas les deux atomes de strontium ont un environnement pseudo-octaédrique. En effet si pour l'atome de strontium 1, Sr_1 , nous trouvons six atomes de soufre à des distances comprises entre 2,965 et 3,117 $\text{\AA}$, nous trouvons aussi deux autres atomes de soufre à 3,561 $\text{\AA}$. Pour le second atome de strontium, Sr_2 , six atomes de soufre se distribuent autour de Sr_2 à des distances comprises entre 2,992 et 3,117 $\text{\AA}$, deux autres atomes de soufre viennent se placer à 3,505 $\text{\AA}$.

- Cas de Ca_2GeS_4

Ici les atomes de calcium sont dans des sites octaédriques. Pour l'atome de calcium 1 noté Ca_1 nous trouvons six atomes de soufre à des distances $d_1 = \text{Ca}_1 - \text{S}$ comprises entre 2,77 et 2,90 $\text{\AA}$. Pour l'atome

de calcium 2, noté Ca_2 , six atomes de soufre se situent à des distances $d_2 = \text{Ca}_2 - \text{S}$ comprises entre 2,73 et 2,87 Å. Les angles S - Ca - S sont tous voisins de 90°.

$2 \text{ S}_1 - \text{Ca}_1 - \text{S}_1 = 86,5^\circ$	$2 \text{ S}_1 - \text{Ca}_2 - \text{S}_3 = 92,5^\circ$
$2 \text{ S}_1 - \text{Ca}_1 - \text{S}_2 = 93,5^\circ$	$2 \text{ S}_1 - \text{Ca}_2 - \text{S}_3 = 95,1^\circ$
$2 \text{ S}_1 - \text{Ca}_1 - \text{S}_3 = 98,5^\circ$	$2 \text{ S}_2 - \text{Ca}_2 - \text{S}_3 = 85^\circ$
$2 \text{ S}_2 - \text{Ca}_1 - \text{S}_3 = 81,5^\circ$	$2 \text{ S}_2 - \text{Ca}_2 - \text{S}_3 = 86,5^\circ$
$2 \text{ S}_2 - \text{Ca}_1 - \text{S}_3 = 96,5^\circ$	$2 \text{ S}_3 - \text{Ca}_2 - \text{S}_3 = 84^\circ$
$2 \text{ S} - \text{Ca}_1 - \text{S}_3 = 83,5^\circ$	$\text{S}_3 - \text{Ca}_2 - \text{S}_3 = 81,5^\circ$
	$\text{S}_3 - \text{Ca}_2 - \text{S}_3 = 109^\circ$

L'examen des distances M - S trouvées dans l'étude des trois orthothiogermanates alcalino-terreux (distances rassemblées dans les tableaux p. , p. et p.) sont en bon accord avec celles déduites de la somme des rayons ioniques.

$$\text{M} = \text{Ba} \quad \text{Ba}^{2+} + \text{S}^{2-} = 1,34 + 1,84 = 3,18 \text{ Å}$$

$$\text{M} = \text{Sr} \quad \text{Sr}^{2+} + \text{S}^{2-} = 1,12 + 1,84 = 2,96 \text{ Å}$$

$$\text{M} = \text{Ca} \quad \text{Ca}^{2+} + \text{S}^{2-} = 0,99 + 1,84 = 2,83 \text{ Å}$$

c) Empilement des atomes de soufre

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les différentes distances S - S (en angströms) trouvées pour les trois composés étudiés.

Ba_2GeS_4	Sr_2GeS_4	Ca_2GeS_4
$2 S_1 - S_3 = 3,88$ $S_1 - S_2 = 3,89$ $2 S_1 - S_3 = 4,03$ $2 S_1 - S_1 = 4,20$ $2 S_1 - S_3 = 4,25$ $2 S_1 - S_2 = 4,38$ $2 S_1 - S_2 = 5,47$	$2 S_1 - S_3 = 3,60$ $S_1 - S_2 = 3,73$ $2 S_1 - S_3 = 3,88$ $2 S_1 - S_1 = 3,95$ $2 S_1 - S_2 = 4,11$ $2 S_1 - S_3 = 4,12$ $S_1 - S_2 = 4,50$ $2 S_1 - S_3 = 5,81$	$S_1 - S_2 = 3,69$ $2 S_1 - S_3 = 3,70$ $S_1 - S_2 = 3,88$ $2 S_1 - S_3 = 4,05$ $2 S_1 - S_3 = 4,08$ $2 S_1 - S_2 = 4,13$ $2 S_1 - S_3 = 4,30$ $2 S_1 - S_1 = 5,26$
$2 S_2 - S_3 = 3,29$ $2 S_2 - S_3 = 3,32$ $S_2 - S_1 = 3,89$ $2 S_2 - S_3 = 4,09$ $2 S_2 - S_1 = 4,38$ $2 S_2 - S_2 = 5,07$ $2 S_2 - S_1 = 5,47$	$2 S_2 - S_3 = 3,61$ $S_2 - S_1 = 3,73$ $2 S_2 - S_3 = 3,82$ $2 S_2 - S_3 = 4,09$ $2 S_2 - S_1 = 4,11$ $2 S_2 - S_2 = 4,26$ $S_2 - S_1 = 4,50$ $2 S_2 - S_3 = 5,67$	$S_2 - S_1 = 3,69$ $2 S_2 - S_3 = 3,79$ $2 S_2 - S_3 = 3,81$ $2 S_2 - S_3 = 3,86$ $S_2 - S_1 = 3,88$ $2 S_2 - S_1 = 4,13$ $2 S_2 - S_3 = 4,32$ $S_2 - S_1 = 5,60$
$S_3 - S_3 = 3,00$ $S_3 - S_2 = 3,29$ $S_3 - S_1 = 3,32$ $2 S_3 - S_1 = 3,88$ $S_3 - S_1 = 4,04$ $S_3 - S_2 = 4,09$ $S_3 - S_2 = 4,23$ $S_3 - S_1 = 4,25$ $2 S_3 - S_3 = 4,35$ $2 S_3 - S_3 = 5,44$	$S_3 - S_3 = 3,34$ $S_3 - S_3 = 3,39$ $S_3 - S_1 = 3,60$ $S_3 - S_2 = 3,61$ $S_3 - S_2 = 3,82$ $S_3 - S_1 = 3,88$ $S_3 - S_3 = 3,92$ $S_3 - S_2 = 4,09$ $S_3 - S_1 = 4,12$ $S_3 - S_3 = 4,31$ $2 S_3 - S_3 = 5,16$	$S_3 - S_1 = 3,70$ $3 S_3 - S_3 = 3,75$ $S_3 - S_2 = 3,79$ $S_3 - S_2 = 3,81$ $S_3 - S_2 = 3,86$ $S_3 - S_1 = 4,05$ $S_3 - S_1 = 4,08$ $S_3 - S_1 = 4,30$ $S_3 - S_2 = 4,31$ $S_3 - S_3 = 4,44$ $3 S_3 - S_3 = 5,54$

A la vue de ces différentes distances, nous pouvons constater que dans l'orthothiogermanate de calcium les soufres forment un arrangement de type hexagonal compact presque régulier. Chaque atome de soufre est entouré par douze autres soufres proches voisins à des distances variant entre 3,70 et 4,40 Å. Nous avons schématisé ce mode d'arrangement sur la figure 18. Les plans de l'arrangement hexagonal compact se situent à des côtes z voisines de 0,25 et 0,75, le paramètre c de cet arrangement est donc voisin de 6,3 Å. Dans un arrangement hexagonal compact le rapport $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,62$. Nous retrouvons bien une valeur voisine de ce rapport, dans ce cas $c \approx 6,3$ Å, a est voisin de 4 Å donc $\frac{c}{a} = \frac{6,3}{4} = 1,58$.

Dans le cas de l'orthothiogermanate de strontium les atomes de soufre S_1 et S_2 , qui ont un indice de coordination égal à 12, semblent présenter ce type d'arrangement, mais beaucoup plus déformé que dans le cas du composé de calcium. Par contre pour l'atome S_3 nous ne trouvons plus ce type d'environnement. L'indice de coordination de S_3 peut-être considéré comme égal à 10.

Pour le composé du baryum Ba_2GeS_4 l'arrangement des atomes de soufre présente beaucoup moins de régularité et ne se rapproche plus d'un arrangement hexagonal compact.

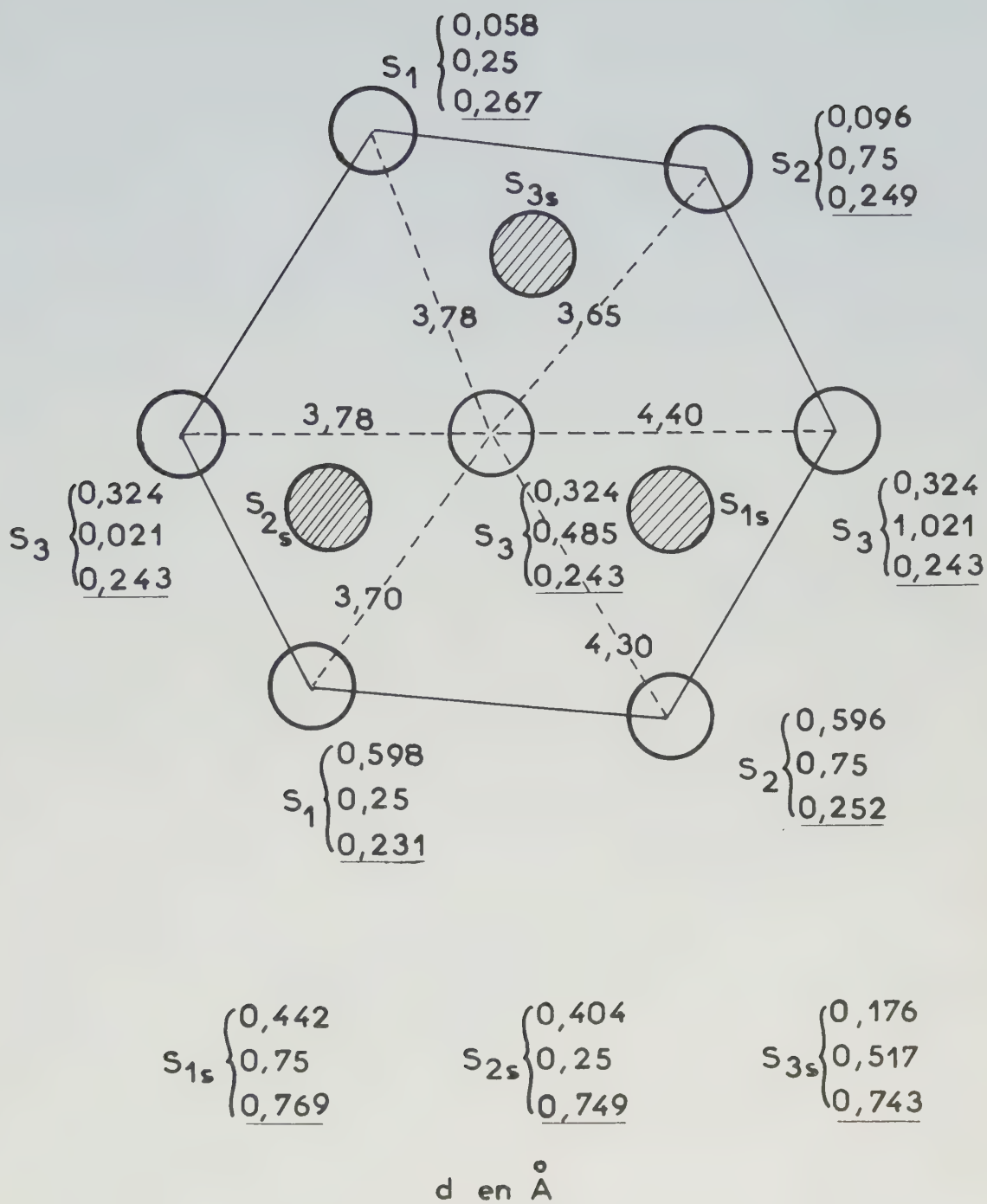


Figure 18.

Composé	Structure type	Environnement du Ge par le S	Environnement de M par le S	Empilement des atomes de S
Ba_2GeS_4	$\text{K}_2\text{SO}_4^\beta$	Tétraédrique déformé	polyèdre quelconque	quelconque
Sr_2GeS_4		Tétraédrique régulier	pseudo-octaédrique	2 S indice de coordination 12 1 S quelconque
Ca_2GeS_4	olivine	Tétraédrique déformé	octaédrique	hexagonal compact

d) Conclusion

Nous assistons ici à une évolution structurale qui se trouve conditionnée par les dimensions du cation métallique et son indice de coordination. Dans le cas du calcium les dimensions de l'ion et son indice de coordination 6 permettent un arrangement structural des six atomes de soufre de type hexagonal compact avec les atomes de Ca et de germanium disposés respectivement dans des sites octaédriques et tétraédriques.

Les dimensions plus élevées de l'ion strontium et surtout de l'ion baryum, le passage à un indice de coordination qui peut devenir 9 avec le baryum, détruisent alors l'arrangement hexagonal compact des atomes de soufre.

CHAPITRE V

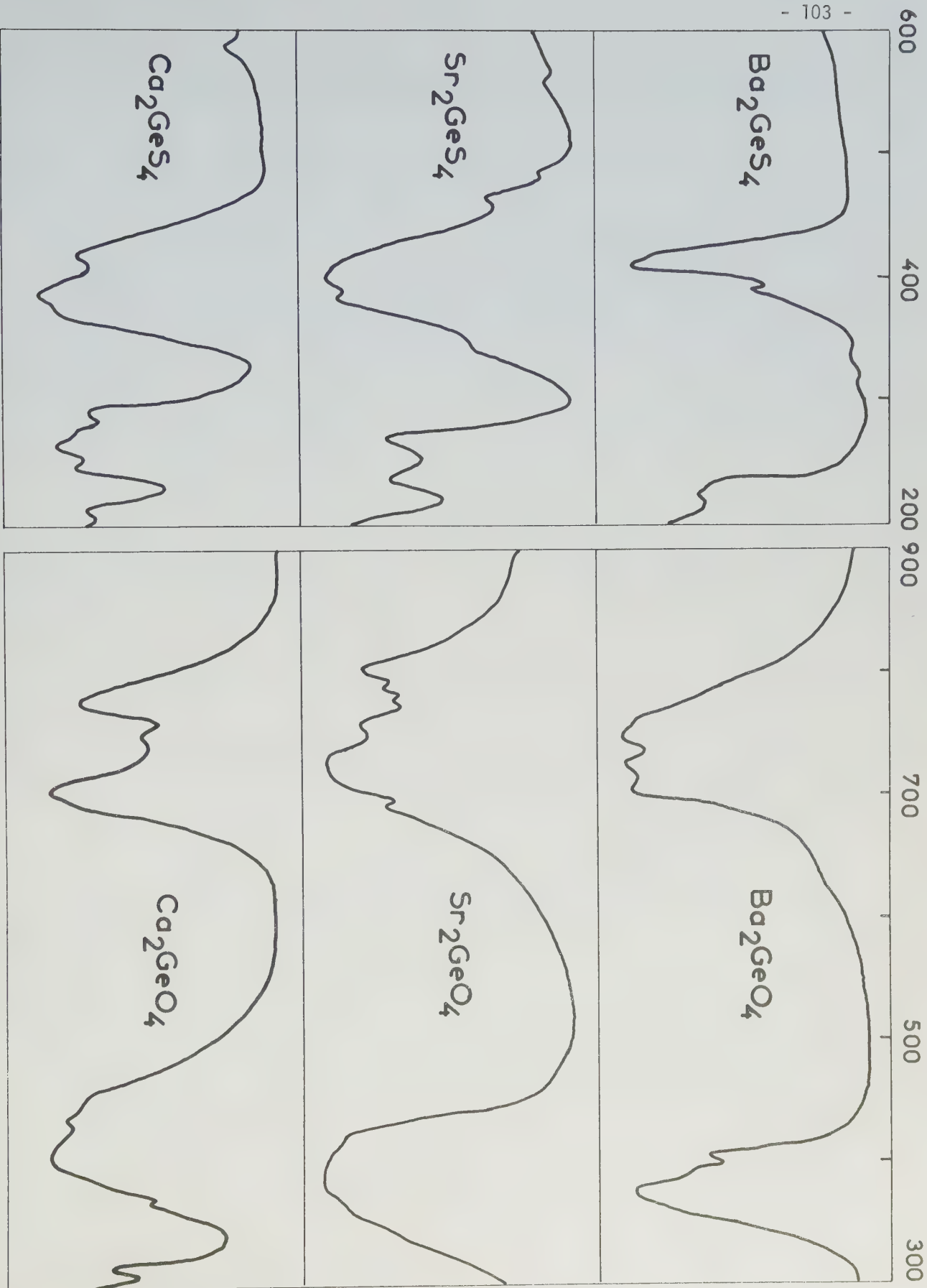
ESSAI D'INTERPRETATION DES
SPECTRES INFRA-ROUGE ET RAMAN
DES ORTHOTHIOGERMANATES ALCALINO-TERREUX

Si nous raisonnons par analogie avec les orthogermanates alcalinoterreux Ba_2GeO_4 , Sr_2GeO_4 et Ca_2GeO_4 , nous constatons, comme le montre la figure 19, que les composés M_2GeS_4 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) sont de véritables orthothiogermanates. Les spectres infra-rouge sont, aux glissements près vers les basses fréquences, très comparables. Ils caractérisent les vibrations de groupements GeS_4 individualisés.

Pour les orthogermanates M_2GeO_4 , P. TARTE (32), propose les attributions suivantes (les fréquences sont données en cm^{-1}) :

Vibrations Composés	ν_1	ν_3	ν_4	ν_2
Ba_2GeO_4	?	770?, 747, 722, 700	405, 359	
Sr_2GeO_4	?	796, 779, 770, 753 733, 726, 711, 679	375, plus épaulements	
Ca_2GeO_4	736	770 693 743	400 455 440	305, 306, 299 380, 360

Pour les orthothiogermanates M_2GeS_4 , nous pouvons donc, par comparaison avec ces valeurs, attendre les vibrations de type ν_1 et ν_3 dans la région 400 cm^{-1} , ν_4 dans la région $220\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ et ν_2 dans la région 200 cm^{-1} et au-dessous.



Essai d'interprétation des spectres infra-rouge et Raman

Un groupement XY_4 isolé, non linéaire, possède $3N-6$ degré de liberté (N = nombre d'atomes du groupement). Ici N égale 5, nous aurons donc 9 vibrations possibles, qui se répartiront pour le groupe ponctuel de symétrie T_d en 2 vibrations de type F (triplement dégénéré) en une vibration de type E (doublement dégénéré) et une vibration de type A , soit la représentation irréductible $\Gamma = A_1 + E + 2F_2$. Selon le schéma de HERZBERG (50), les neuf vibrations normales d'un tétraèdre isolé sont notées :

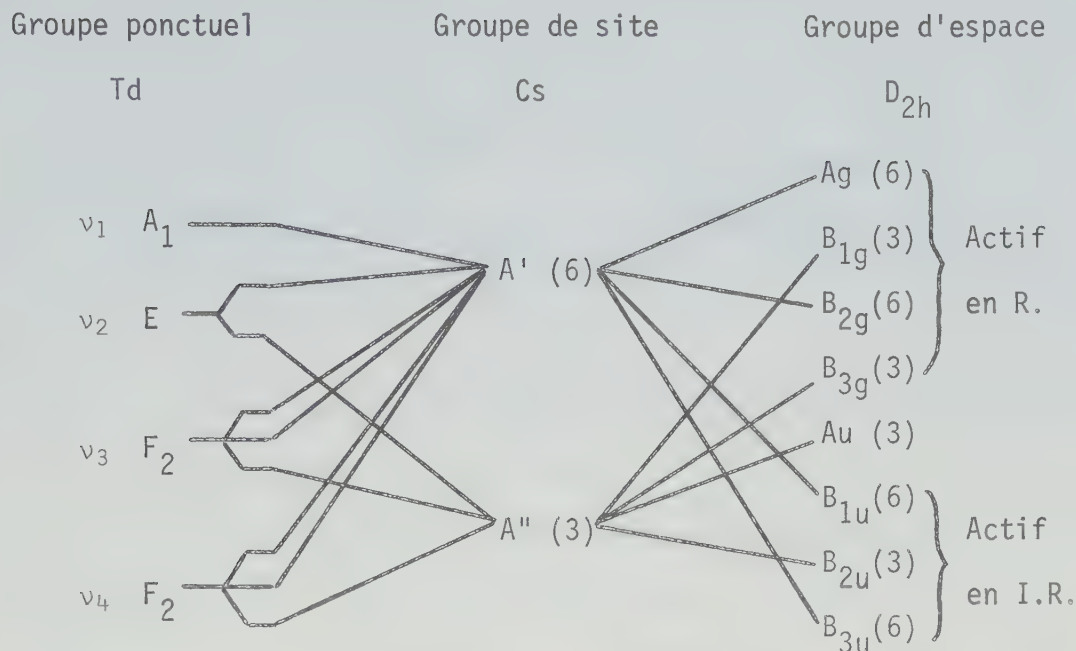
$$\begin{array}{lcl} A_1 & \longrightarrow & \nu_1 \\ E & \longrightarrow & \nu_{2a} + \nu_{2b} \\ 2 F_2 & \longrightarrow & \left\{ \begin{array}{l} \nu_{3a} + \nu_{3b} + \nu_{3c} \\ \nu_{4a} + \nu_{4b} + \nu_{4c} \end{array} \right. \end{array}$$

Ce dénombrement n'est valable que dans le cas où nous considérons un tétraèdre isolé. Nos spectres infra-rouge et Raman sont pris dans l'état solide, il nous faut donc tenir compte de tous les motifs présents dans la maille et de la symétrie de cette dernière.

1) Cas de Ba_2GeS_4 et de Ca_2GeS_4

Pour ces deux composés, de symétrie orthorhombique groupe spatial $Pnma - D_{2h}^{16}$, nous avons quatre groupements GeS_4 par maille, chacun d'eux se trouve dans un site de symétrie C_s . Nous pouvons donc envisager le tableau de corrélation (51) ci-dessous qui indique le

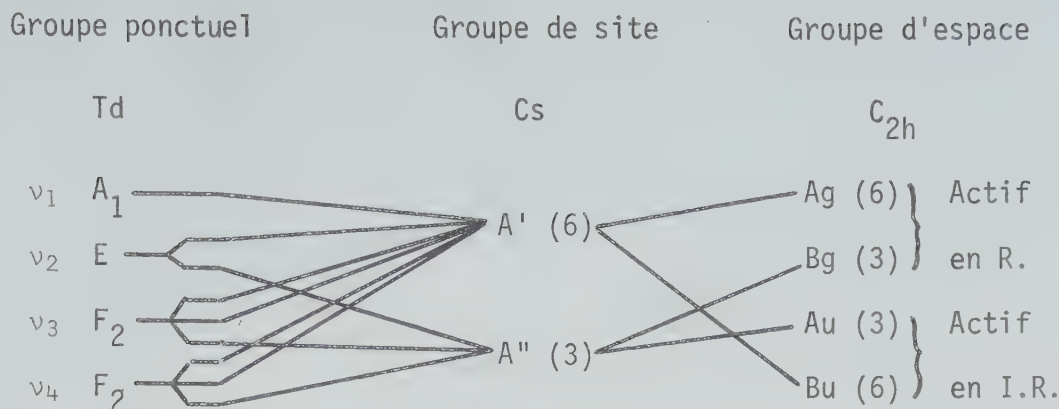
nombre et les modes de vibrations que l'on devrait observer.



Soit 18 vibrations actives en diffusion Raman et 15 vibrations actives en absorption infra-rouge.

2/ Cas de Sr_2GeS_4

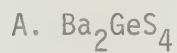
L'orthothiogermanate de strontium cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace $P_{2_1/m} - C_{2h}^2$, avec 2 motifs par maille. Ici aussi les groupements GeS_4 se trouvent dans des sites de symétrie Cs, et nous pouvons envisager le tableau de corrélation suivant :



Nous devons observer 9 vibrations actives en Raman et 9 vibrations actives en infra-rouge.

Pour attribuer, avec précision, les bandes que nous venons de dénombrer une étude en diffusion Raman sur monocristal serait indispensable. Nous n'avons pu l'effectuer pour l'instant, étant donné les difficultés d'obtention de monocristaux de taille suffisante. L'attribution que nous proposons sera donc qualitative. L'orthothiogermanate de calcium en poudre microcristalline est de couleur gris très foncé, presque noir, il nous a donc été impossible d'en prendre le spectre Raman.

Nous avons rassemblé sur les figures 20 et 21, les spectres infra-rouge et Raman des orthothiogermanates de baryum et de strontium. Nous allons envisager successivement ces trois combinaisons.



La bande la plus intense en diffusion Raman, correspond à la vibration de type ν_1 (vibration de valence symétrique), cette

Figure 20.

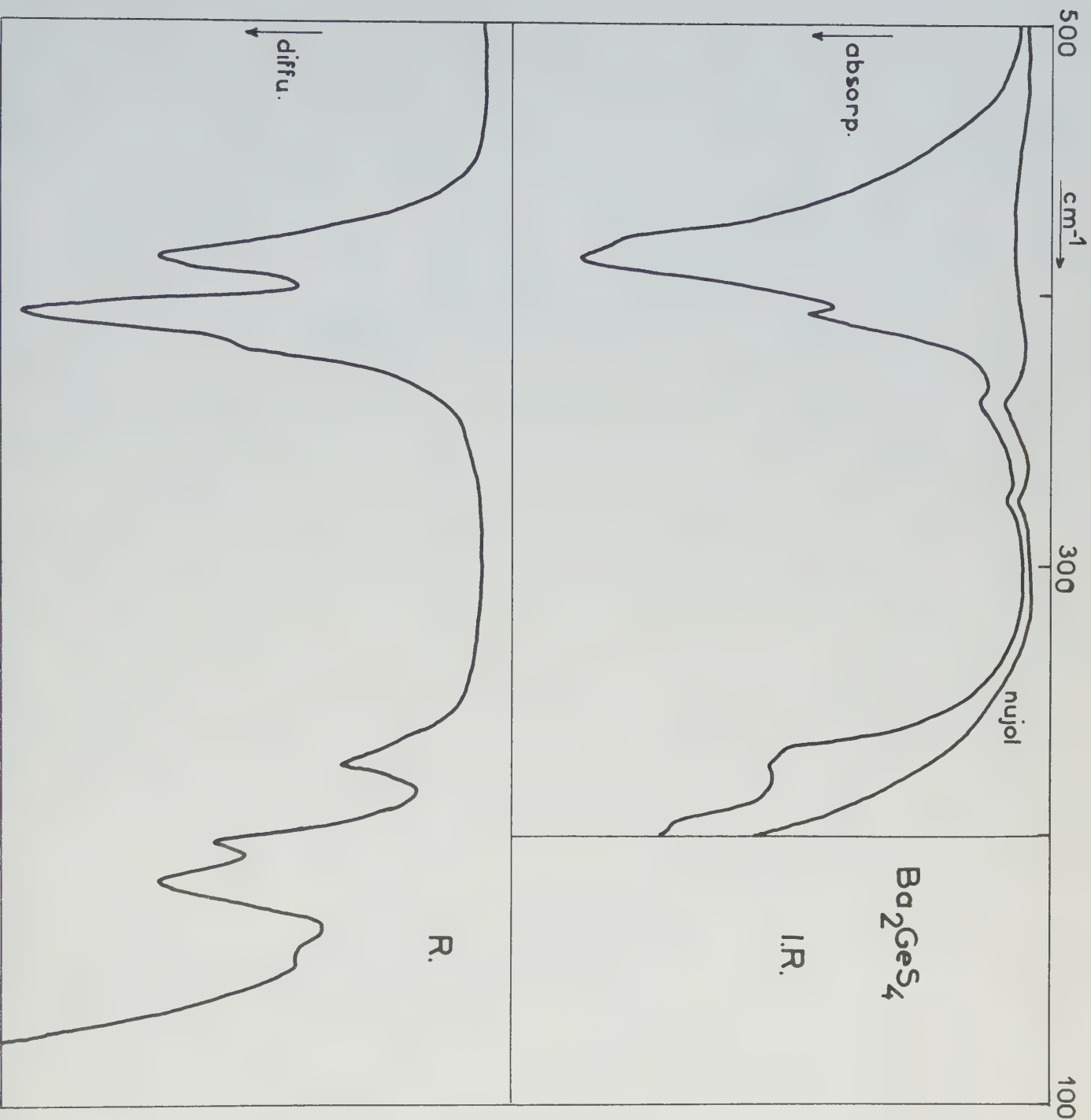
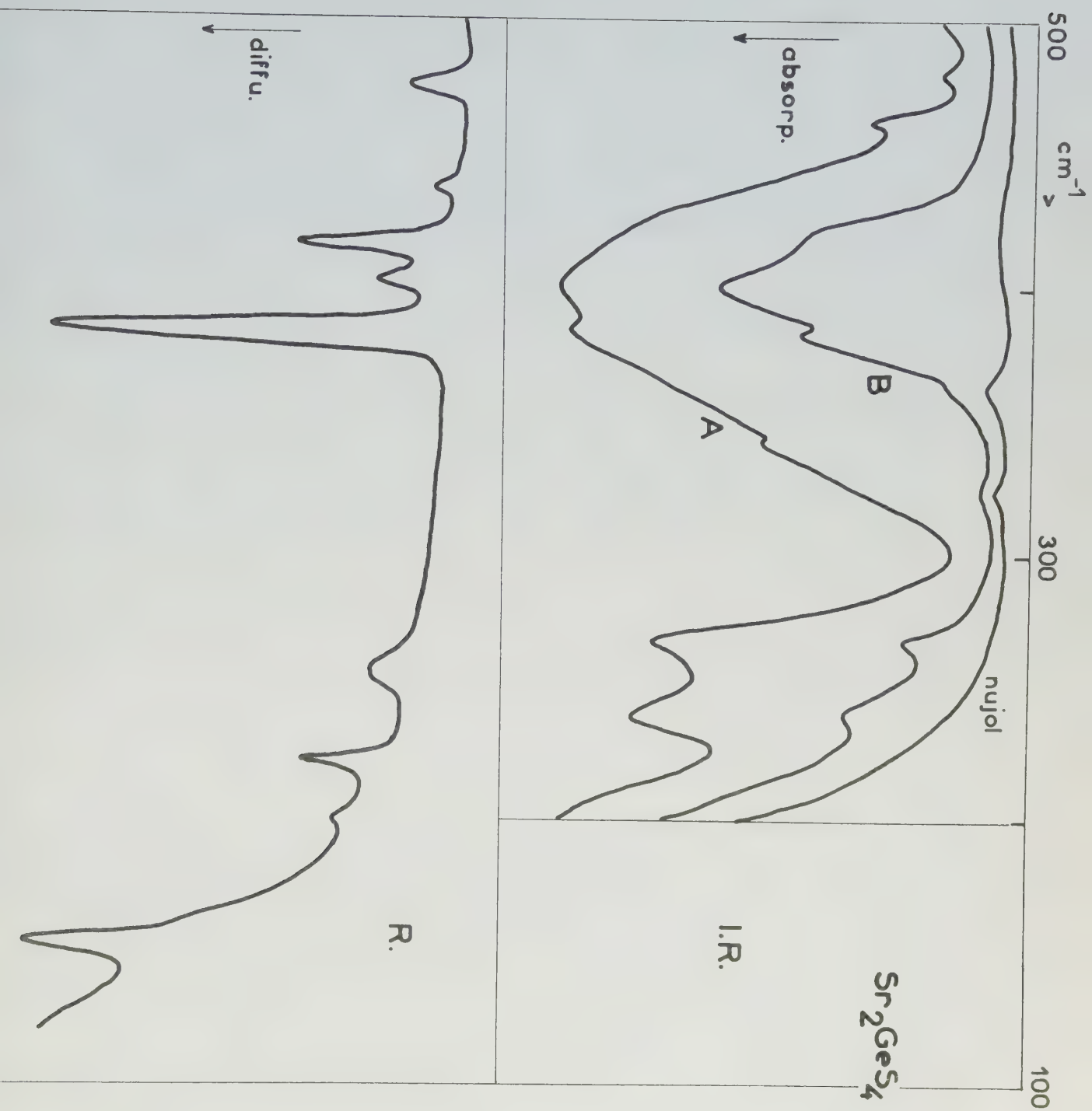


Figure 21.



vibration est aussi active en I.R., elle apparaît à 393 cm^{-1} .
 Les bandes à $422-413\text{ cm}^{-1}$ (I.R.); 414 cm^{-1} (R) peuvent être attribuées à ν_3 . L'épaulement à 381 cm^{-1} sur le spectre Raman, doit correspondre soit à un éclatement de la vibration ν_1 , soit à une composante de ν_3 . Nous pouvons attribuer à la vibration ν_4 les fréquences 228 cm^{-1} (I.R.), 227, 198, 183 cm^{-1} (R).
 L'épaulement à 153 cm^{-1} (R) correspond vraisemblablement à ν_2 .
 En résumé, nous proposons les attributions suivantes :

Ba_2GeS_4	ν_1	ν_3	ν_4	ν_2
I.R.	393	422-413	228	
R.	393 (381)	414	227-198-183	153

B. Sr_2GeS_4

La bande ν_1 , la plus intense en diffusion Raman, apparaît à 383 cm^{-1} .

Nous proposons les attributions suivantes :

Sr_2GeS_4	ν_1	ν_3	ν_4	ν_2
I.R.	383	420 - 399	269 - 238	
R.	383	(437?)-417-402	255-222-200	155

Sur le spectre Raman la bande à 475 cm^{-1} semble être une combinaison de 2 vibrations de type ν_4 , en effet $222 + 255 = 475\text{ cm}^{-1}$.

La bande de très faible intensité à 437 cm^{-1} peut être considérée comme une composante de ν_3 ou peut correspondre à une harmonique de ν_4 ($2 \times 222 = 444\text{ cm}^{-1}$).

Sur les spectres I.R. les bandes de très faible intensité à 655-560-482-462 et 343 (spectre A figure 21), qui disparaissent quand on travaille à plus faible concentration (spectre B, figure 21), doivent correspondre à des combinaisons ou à des harmoniques de vibrations fondamentales.

C. Ca_2GeS_4

Dans ce cas, comme nous n'avons pas le secours du spectre Raman, l'attribution se révèle plus difficile, mais par analogie avec Ba_2GeS_4 et Sr_2GeS_4 nous pouvons avancer les attributions suivantes :

ν_1, ν_3	ν_4	ν_2
421-388-380(épaul.)	290-275-263-248	216?

L'épaulement, aux environs de 380 cm^{-1} , doit vraisemblablement correspondre à la vibration ν_1 . La bande de très faible intensité à 610 cm^{-1} est sans doute une combinaison.

Dans le tableau XIII nous avons rassemblé, pour les trois orthothiogermanates, les fréquences observées et les différentes attributions que nous venons de proposer.

FREQUENCES OBSERVEES EN CM^{-1}

Ba_2GeS_4		Sr_2GeS_4		Ca_2GeS_4	
I.R.	R.	I.R.	R.	I.R.	
		655(t.t.f) 560(t.t.f) 482(t.t.f) 462(t.t.f)	475(f)	610(t.t.f)	
422(épaul.) 413(t.F)	414(F)	420(épaul.) 399(t.F)	437(t.f) 417 (F) 402 (f)	421(épaul.) 388(t.F)	ν_3
393(f)	393(t.F) 381(épaul.)	383 (f)	383(t.F)	380(épaul.)	ν_1
		343(épaul.)			
228(t.f)	227 (f) 198(F) 183(F)	269(F) 238(F)	255(F) 222(F) 200(t.f)	290(F) 275(épaul.) 263(F) 248(F)	ν_4
	153(épaul.)		155(F)	216 (f)	ν_2

TABLEAU XIII

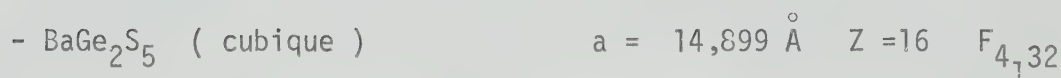
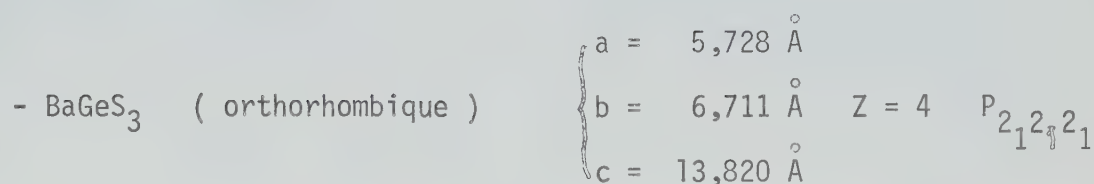
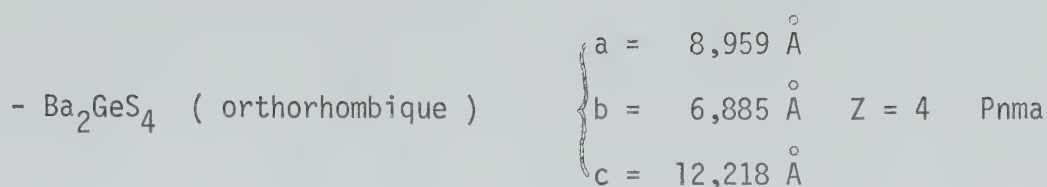
CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail avait pour but l'étude des composés sulfurés ternaires pouvant se former entre le disulfure de germanium et les monosulfures alcalino-terreux MS ($M = Ca, Sr, Ba$).

L'étude du système $GeS_2 - BaS$ nous a permis d'isoler trois phases de formule : Ba_2GeS_4 , $BaGeS_3$, $BaGe_2S_5$ correspondant à une augmentation du rapport $n = GeS_2 / BaS$.

La dégradation thermique de ces trois thiogermanates donne comme résidu final du monosulfure de baryum et du disulfure de germanium qui sublime. Cependant pour les thiogermanates condensés $BaGeS_3$ et $BaGe_2S_5$ le processus de dégradation comporte une étape intermédiaire correspondant à la formation de l'orthothio-germanate Ba_2GeS_4 .

Les données radiocristallographiques de ces composés sont déterminées par étude de la diffraction des rayons X soit sur monocristal, soit à partir des données des diagrammes de poudre lorsque la préparation des monocristaux s'est révélée impossible. Dans ce dernier cas, nous avons mis au point un programme de recherche des paramètres et d'indexation automatique des diagrammes de poudre dans le système orthorhombique. Nous obtenons les résultats suivants :



Afin d'entreprendre une étude chimique et structurale comparée des orthothiogermanates alcalino-terreux, nous avons également synthétisé, par réaction dans l'état solide entre disulfure de germanium et monosulfure de strontium et de calcium, les composés Sr_2GeS_4 et Ca_2GeS_4 .

Une étude thermochimique nous a permis de déterminer le comportement relatif de ces composés.

- sous courant de gaz inerte (azote R) les processus de dégradation thermique sont identiques. Le schéma réactionnel est le suivant :

$$\text{M}_2\text{GeS}_4 \longrightarrow 2 \text{MS} + \text{GeS}_2$$

Nous trouvons, comme il fallait s'y attendre, que les températures de début de réaction s'élèvent avec l'augmentation du rayon ionique du cation alcalino-terreux.

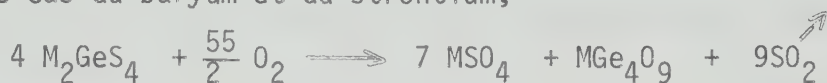
- La dégradation thermique de ces orthothiogermanates sous courant d'oxygène ou de vapeur d'eau conduit logiquement à la

formation d'oxogermanates. Mais il faut noter la grande différence de comportement manifestée dans les deux sortes de réaction.

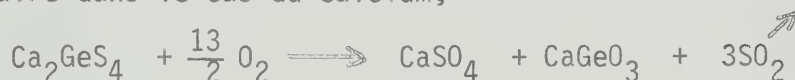
Seule l'action de la vapeur d'eau, dont le processus d'attaque est essentiellement une réaction d'hydrolyse, conduit à la formation d'orthogermanates avec des réactions globales semblables pour les trois composés :



Tandis que l'action de l'oxygène conduit, à travers un processus d'oxydation à la formation d'oxogermanates condensés, cycliques dans le cas du baryum et du strontium,



à chaîne linéaire dans le cas du calcium,



Nous pensons que, seules les dimensions des cations sont responsables du type de structure condensée obtenu dans ces deux dernières réactions.

Les données radiocristallographiques obtenues pour cette série des trois orthothiogermanates alcalino-terreux, montrent que la similitude structurale rencontrée pour les oxogermanates correspondants n'est pas de règle ici.

- Ba_2GeS_4 , comme nous l'avons vu, cristallise dans le système orthorhombique.

$$\begin{array}{l} \text{- } Sr_2GeS_4 \text{ (monoclinique)} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a = 8,231 \text{ \AA} \\ b = 6,729 \text{ \AA} \\ c = 6,672 \text{ \AA} \\ \beta = 108,22^\circ \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} Z = 2 \\ P_{21}/m \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 & a = 13,607 \text{ \AA} \\
 - \text{Ca}_2\text{GeS}_4 \text{ (orthorhombique)} & b = 8,184 \text{ \AA} \quad Z = 4 \quad \text{Pnma} \\
 & c = 6,300 \text{ \AA}
 \end{array}$$

Les oxogermanates, dont nous avons dû reprendre l'étude radiocristallographique à la vue des incertitudes rencontrées à leur sujet, dans la littérature, cristallisent tous trois dans le système orthorhombique (groupe spatial Pnma ou $\text{Pna}2_1$) avec 4 motifs par maille.

Pour essayer de comprendre cette évolution, nous avons effectué l'étude structurale détaillée des trois orthothiogermanates alcalino-terreux. Ca_2GeS_4 possède une structure de type olivine, Sr_2GeS_4 cristallise dans le système monoclinique, Ba_2GeS_4 est de structure type K_2SO_4 .

Dans le cas de Ca_2GeS_4 nous pouvons mettre en évidence un arrangement hexagonal compact des atomes de soufre, les ions calcium occupant des sites octaédriques.

Dans le cas de Sr_2GeS_4 la plus grande dimension de l'ion Sr^{2+} provoque une distorsion de cet arrangement, qui semble se conserver pour certaines couches d'atomes de soufre, mais la coordination des ions strontium n'est plus de type octaédrique.

Dans le cas de Ba_2GeS_4 la distorsion provoquée par la dimension de l'ion Ba^{2+} conduit à une disposition des atomes de soufre très différente de celle rencontrée dans un arrangement de type hexagonal compact. L'indice de coordination des ions baryum pouvant atteindre la valeur 9.

Dans les trois cas, les atomes de germanium sont dans des sites tétraédriques, placés dans des plans de symétrie aux côtes $y = 1/4, 3/4$. Les groupements tétraédriques GeS_4 apparaissent comme fortement déformés dans Ba_2GeS_4 et Ca_2GeS_4 , presque réguliers par contre dans Sr_2GeS_4 .

Nous avons pu les caractériser par leur spectre infrarouge et Raman et tenter de proposer une attribution des différentes fréquences de vibrations.

Les données structurales précises ainsi obtenues, dans l'étude des orthothiogermanates, et plus particulièrement pour le groupement anionique GeS_4^{4-} , nous permettront maintenant de résoudre les problèmes structuraux posés par les thiogermanates condensés BaGeS_3 à structure en chaînes linéaires et BaGe_2S_5 à structure probable en feuillets, apportant ainsi une contribution à la cristallographie des thiogermanates.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. SCHWARZ et H. GIESE
Berichte, 63 - 778, 1930
- (2) DEBUCQUET et VELLUZ
Bull. Soc. Chim., 51- 1565, 1932
- (3) H.H. WILLARD et C.W. ZUEHLKE
J.Am. Chem.Soc., 65 - 1887, 1943
- (4) N.V. PUTKARADZE et E.M. NANOBASHVILI
Soobshch. Akad. Nauk. Guz., 42(1)- 79, 1966
- (5) N.N. SEVRYUKOV, G.E. SALIKOVA et V.P. DOLGONEV
Rus. J. Inorg. Chem., 14(1)- 13, 1969
- (6) H. BEHMEN et J. OSTERMEIR
Chem. Ber., 487 - 93, 1962
- (7) M. ELLI et A. MUGNOLI
Licenci. Rend. Sc. fis. mat.e.nat., 33- 316, 1962
- (8) J. RIVET, J. FLAHAUT et P. LARUELLE
C. R. Acad. Sc. série C., 257 - 161, 1963
- (9) O. GOROCHOV et J. FLAHAUT
C. R. Acad. Sc. série C., 264 - 2153, 1967
- (10) G. PEREZ
Thèse doctorat ès-Sciences. Bordeaux. Juin 1969
- (11) P. ROYEN, G. WILHELMI et A. KREHER
Naturwis., 13 - 390, 1965
- (12) G. ROCKTÄSCHEL, W. RITTER et A. WEISS
Z. Naturforschg., 19b - 958, 1964
- (13) M. MAURIN et M. RIBES
C. R. Acad. Sc. série C., 262 - 1876, 1966

- (14) E. PHILIPPOT
Thèse doctorat ès-sciences Montpellier 1967
- (15) G. BRAUER
Handbook of préparative Inorg. Chem., vol 1, p.723
- (16) G. BRAUER
Handbook of preparative Inorg. Chem., vol 1, p 938
- (17) M. CONTE-PEQUIGNOT
Thèse 3° cycle Montpellier Octobre 1968
- (18) M. RIBES, E. PHILLIPOT et M. MAURIN
C. R. Acad. Sc. Série C., 268 - 710, 1969
- (19) J. SERMENT, G. PEREZ et P. HAGENMULLER
Bull. Soc. Chim. F., 2 - 561, 1968
- (20) J.C. BOIVIN, D. THOMAS et G. TRIDOT
C. R. Acad. Sc. série C., 264 - 1286, 1967
- (21) H. STRUNZ et P. JACOB
Neues. Jahrb. Minéral. Monatsch., 4 - 78, 1960
- (22) F. LIEBAU
Neues. Jahrb. Mineral., Abhandl., 94 - 1209, 1960
- (23) A. NORBERT
C.R. Acad. Sc. série C., 266 - 705, 1968
- (24) C. JAMARD, D. TAUPIN et A. GUINIER
Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist., 89 - 312, 1966
- (25) H. HILMER
Acta. Cryst., 15 - 1101, 1962
- (26) H. HAHN et H. SCHULZE
Naturwis., 52(14) - 426, 1965
- (27) J.P. LABBE
Ann. Chim., 10 - 317, 1965

- (28) A. DURIF. VARAMBON
Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 82 - 285, 1959
- (29) W.L.W. LUDEKENS
J. Inorg. Nucl. Chem., 3 - 281, 1956
- (30) R.M. DOUGLASS
Am. Miner., 43 - 517, 1958
- (31) A.S.T.M.
- (32) P. TARTE
Thèse d'agrégation de l'enseignement supérieur
Bruxelles 1965
- (33) C. ROBBINS, A. PERLOFF et S. BLOCK
J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect.A., 70(5)- 385, 1966
- (34) F. LIEBAU
Acta. Cryst., 10, 790, 1957
- (35) H. O'DANIEL et L. TSCHEISCHWILLI
Z. Krist., 105 - 273, 1944
- (36) H. UCHIKAWA et K. TSUKIYAMA
J. Ceram. Assoc. Japan., 73(5) - 106, 1965
- (37) G. GATTOW
Z. Anorg. Allgem. Chem., 333 - 134, 1964
- (38) L.H. AHRENS
Geochim. Cosmoch. Acta., 2 - 155, 1952
- (39) M. GAULTIER et G. PANNETIER
Bull. Soc. Chim. F., 1 - 105, 1968
- (40) A. GUINIER
Théorie et Technique de la Radiocristallographie
p. 233
- (41) International Tables for X Ray Crystallography

- (42) L.H. THOMAS et K. UMEDA
J. Chem. Phys. 26 - 239, 1957
- (43) D.W. CRUICKSHANK
In computing Methods and the phase problem
Pergamon Press 1961
- (44) A. GUINIER
Théorie et Technique de la Radiocristallographie
p. 141
- (45) P. HAGENMULLER, G. PEREZ, J. SERMENT et A. HARDY
C. R. Acad. Sc. série C., 259 - 4689, 1964
- (46) TRANQUI DUC, H. VINCENT, E.F. BERTAUT et VU VAN QUI
Solid State Communications., 7(9) - 641, 1969
- (47) E. PARTHE, K. YVON et R. H. DEITCH
Acta. Cryst., B 25 - 1164, 1969
- (48) W.H. ZACHARIASEN
J. Chem. Phys., 4 - 618, 1936
- (49) C. T. PREWITT et H.S. JOUNG
Science, vol. 149 n° 3683 - 535, 1965
- (50) G. HERSBERG
Molecular spectra and molecular structure. Tome II
Van Nostrand Co., Princeton , 1945
- (51) E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS
Molecular vibrations Mc graw-Hill Book Company,
Inc. 1955

ANNEXE


```

DIMENSION A(20,20),THETA(50),B(20,20),VP(3000),SA(3000),OMEGA(30),
IKTH(30),IKT(30),ILT(30)
READ(1,1)NN,M,N,MT,MS
READ(1,2)GAM1,GAM2,GAM3
READ(1,4)(THETA(I),I=1,NN)
READ(1,88)FLAM,FLIM,LI SUP
READ(1,4)TMAX,FPS
READ(1,99)MP,MP1,MP2
FLAM=FLAM**2
GAM1=GAM1*3.1415927/180.
GAM2=GAM2*3.1415927/180.
GAM3=GAM3*3.1415927/180.
TMAX=TMAX*3.1415927/180.
ST=SIN(TMAX)
X=SIN(GAM1)**2
XP=SIN(GAM2)**2
XS=SIN(GAM3)**2
J1=0
DO 10 KH=1,M
DO 10 K=1,MT
DO 10 L=1,MS
FKH=KH-1
FK=K-1
FL=L-1
S=FKH+FK+FL
IF(S)10,10,11
A(1,1)=FKH**2
A(1,2)=FK**2
A(1,3)=FL**2
A(1,4)=X
DO 20 KPH=1,M
DO 20 KP=1,MT
DO 20 LP=1,MS
FKPH=KPH-1
FKP=KP-1
FLP=LP-1
SP=FKPH+FKP+FLP
IF(SP)20,20,21
IF(FKPH-FKH)22,23,22
IF(FKP-FK)22,25,22
IF(FLP-FL)22,20,22
A(2,1)=FKPH**2
A(2,2)=FKP**2
A(2,3)=FLP**2
A(2,4)=XP
DO 30 KSH=1,M
DO 30 KS=1,MT
DO 30 LS=1,MS
FKSH=KSH-1
FKS=KS-1
FLS=LS-1
SS=FKSH+FKS+FLS
IF(SS)30,30,31
IF(FKSH-FKH)32,33,32

```


C3/C5/69

FOR TMAIN

```
33 IF(FKS-FK)32,35,32
35 IF(FLS-FL)32,30,32
32 IF(FKSH-FKPH)42,38,42
38 IF(FKS-FKP)42,39,42
39 IF(FLS-FLP)42,30,42
42 A(3,1)=FKSH**2
   A(3,2)=FKS**2
   A(3,3)=FLS**2
   A(3,4)=XS
   DO 8 I=1,3
   DO 8 J=1,4
8 B(I,J)=A(I,J)
  CALL RESOL(B,N,AP,BP,CP,IJ)
  ALPHA=TMAX*180./3.1415927
  IF(IJ)450,30,450
450 II=0
   IF(AP)30,30,90
   90 IF(BP)30,30,92
   92 IF(CP)30,30,94
   94 J1=J1+1
   VP(J1)=AP*BP*CP
   SA(J1)=AP+BP+CP
   IF(J1-1)95,95,96
   96 J2=J1-1
   DO 160 I1=1,J2
   IF(ABS(VP(I1)-VP(J1))-EPS)78,78,160
   78 IF(ABS(SA(I1)-SA(J1))-EPS)37,37,160
   37 J1=J1-1
   GO TO 30
160 CONTINUE
   95 DO 50 KTH=1,MP
   DO 50 KI=1,MP1
   DO 50 LT=1,MP2
   ITH=KTH-1
   IT=KI-1
   JT=LT-1
   SI=ITH+IT+JT
   IF(SI)50,50,51
   51 Y=AP*ITH**2+BP*IT**2+CP*JT**2
   IF(1.-Y)50,50,53
   53 DELTA=ATAN(SQRT(Y/(1.-Y)))*180./3.1415927
   IF(DELTA-ALPHA)54,54,50
   54 DO 60 I=1,NN
   IF(ABS(DELTA-THETA(I))-FLIM)70,70,60
   70 II=II+1
   OMEGA(II)=DELTA
   IKTH(II)=ITH
   IKI(II)=IT
   ILT(II)=JT
   GO TO 50
60 CONTINUE
50 CONTINUE
  IF(II-LISUP)30,80,80
80 PA=SQRT(FLAM/4./AP)
   PB=SQRT(FLAM/4./BP)
```


C3/05/69

FORTMAIN

```
PC=SQRT(FLAM/4./CP)
V=PA*PB*PC
WRITE(3,200)
WRITE(3,5)(I2,OMEGA(I2),IKTH(I2),IKT(I2),ILT(I2),I2=1,I1)
5 FORMAT(1X,6HDELTA(,I3,2H)=,F10.4,3I4)
WRITE(3,6)PA,PB,PC,V
30 CONTINUE
20 CONTINUE
10 CONTINUE
1 FORMAT(5I4)
2 FORMAT(3F10.0)
3 FORMAT(2F10.0)
4 FORMAT(2F10.0)
6 FORMAT(2X,3HPA=,E15.8,2X,3HPB=,E15.8,2X,3HPC=,E15.8,2X,2HV=,E15.8)
7 FORMAT(2X,3(F4.0,2X))
34 FORMAT(2X,3HMP=,I3,2X,4HMP1=,I3,2X,4HMP2=,I3)
88 FORMAT(2F10.0,I3)
99 FORMAT(3I2)
200 FORMAT(1H )
STOP
END
```



```
SUBROUTINE RESUL(A,N,Y1,Y2,Y3,IJ)
DIMENSION A(20,20),X(3)
M=N+1
K=1
300 IF(K-N)11,11,12
12 Y1=A(1,4)
   Y2=A(2,4)
   Y3=A(3,4)
   IJ=1
   GO TO 200
11 IF(A(1,1))13,14,13
14 DO 30 I=2,N
   IF(A(1,1))15,30,15
30 CONTINUE
   GO TO 150
15 DO 40 J=1,M
   B=A(1,J)
   A(1,J)=A(I,J)
   A(I,J)=B
40 CONTINUE
13 DO 50 J=2,M
   A(1,J)=A(1,J)/A(1,1)
   DO 50 I=2,N
50 A(I,J)=A(I,J)-A(1,J)*A(I,1)
   A(1,1)=1.
   DO 60 I=2,N
60 A(I,1)=0.
   DO 70 J=1,M
   B=A(1,J)
   DO 80 I=2,N
80 A(I-1,J)=A(I,J)
70 A(N,J)=B
   DO 90 I=1,N
   B=A(I,1)
   DO 100 J=2,N
100 A(I,J-1)=A(I,J)
90 A(I,N)=B
   K=K+1
   GO TO 300
150 IJ=C
200 RETURN
END
```

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le
Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

